ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München
Inv. Nr. Z. 4.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 121 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Richter, F., p-Oxyphenylarsinsäure als spezifisches Fällungsreagens für Titan bei der Analyse von Titanerzen 1

Schulek, E., Kovács, J. und **Rózsa, P.**, Bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 17

Schulek, E. und **Kovács, J.**, Bromatometrische Bestimmung bzw. quantitative Reinheitsprüfung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide (mit 1 Abbildung) 21

Csokán, P., Die Bestimmung von Nickelsalzen mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss (mit 2 Abbildungen) 29

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Reagenzien (M. Ja. Schapiro. R. Chatterjee. J. V. Dubský, A. Langer und M. Strnad. M. Kuras. V. Hovorka und V. Sykora. A. Langer. G. Denigès. W. A. Hynes und L. K. Yanowski. L. K. Yanowski und W. A. Hynes. P. Dickens. Carl Schleicher & Schüll Co. H. Yagoda. G. Kloz) . 38

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Bestimmung von Arsenspuren (H. Griffon und J. Thuret. J. Hefti) [mit 1 Abbildung] 46

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Milch und Milchprodukte (J. Pien. A. Chollet und A. Camus. A. Schuler. R. Vladesco. M. Mokranjac. G. Chaineux und P. Simonart. G. A. Ramsdell. E. Finck. D. Wolotowski. P. Paradnja. K. J. Demeter. H. Roeder. A. Bonis. Marie-Elise Kayser. A. J. Hahn und P. H. Tracy. D. Raffaelli. N. Klissiunis) 50

Getreide und Mehl (C. H. Briggs. L. O. Buxton. G. S. Fraps und A. R. Kemmerer. C. F. Davis. D. S. Binnington und W. F. Geddes. J. G. Malloch. C. O. Swanson und F. T. Dines. Je. W. Dodonowa und N. N. Iwanow. N. M.

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhalt des 121. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Castiglioni, A., Über Piperazinbestimmung III 347

Ciochina, J., Ein neues Densimeter (mit 1 Abbildung) 350

Csokán, P., Die Bestimmung von Nickelsalzen mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss (mit 2 Abbildungen) 29

Fuchs, P., Systematische indirekte Analyse II. Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse (mit 1 Abbildung) 305

Grosheim-Krysko, K. W., Photometrische Wismutbestimmung. Bestimmung des Wismutgehaltes in Bleilegierungen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers 399

Heyne, G., Hille, E. und **Schaefer, F.,** Bestimmung restlicher Stickstoffmengen in Edelgasen (mit 2 Abbildungen) 411

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil: Reaktionen von organischen Verbindungen 92

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil: Reaktionen von organischen Verbindungen (Fortsetzung) . . . 190

Koelsch, H., Richtigstellung einer Berechnungsformel in dem Buch von Robert Bunsen „Gasometrische Methoden“ 84

Lederle, P., Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 241

Lederle, P., Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln auf photometrischem Wege 403

Nölke, F., Maßanalytische Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes 81

Richter, F., p-Oxyphenylarsinsäure als spezifisches Fällungsreagens für Titan bei der Analyse von Titanerzen 1

Sarudi (v. Stetina), I., Die Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumsulfid 348

Schäfer, H. und **Sieverts, A.,** Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure I 161

Schäfer, H. und **Sieverts, A.,** Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure II 170

Schleicher, A., Über eine neue Fehlermöglichkeit bei der Schwefelsäurebestimmung als Bariumsulfat 90

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen I . 86

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen II . 183

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen III . 187

Schulek, E. und **Kovács, J.,** Bromatometrische Bestimmung bzw. quantitative Reinheitsprüfung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide (mit 1 Abbildung) 21

Schulek, E., Kovács, J. und **Rózsa, P.,** Bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 17

Seite

Schulek, E. und **Rózsa, P.**, Neues Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und zur Prüfung des Chinhydrons 258

Werner, O., Zwei neue Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium I 385

Zeutzius, J., Beitrag zur Bestimmung von Sulfid-Schwefel in Schlacken, Abbränden und Röstblenden (mit 1 Abbildung) 254

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Elisabeth Egenolf. R. Fresenius. O. Fuchs.

Reagenzien (M. Ja. Schapiro. R. Chatterjee. J. V. Dubský, A. Langer und M. Strnad. M. Kuras. V. Hovorka und V. Sykora. A. Langer. G. Denigès. W. A. Hynes und L. K. Yanowski. L. K. Yanowski und W. A. Hynes. P. Dickens. Carl Schleicher & Schüll Co. H. Yagoda. G. Kloz) . 38

Literatur (E. Eckert und P. Wulff. E. Barth v. Wehrenalp) 128

Gewichtsanalyse (J. G. Fairchild. H. Gotô. J. F. Alicino) . 128

Tüpfelanalyse (E. A. Kocsis. A. L. Gottlieb. N. A. Tananajew und A. N. Romanjuk. F. Feigl. Elisabeth M. Przibram) 130

Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen alkalische Flüssigkeiten (H. Brintzinger und B. Rost) 134

Literatur (H. J. Emeléus und J. S. Anderson. K. Karbe. H. Ulich. K. Cruse) 210

Qualitative Analyse (B. S. Alstodt und A. A. Benedetti-Pichler. N. Lövgren. C. H. Liberalli. G. Denigès. I. M. Kolthoff und F. S. Griffith. A. Martini. N. A. Tananajew und A. Ginzburg. E. Heyman und Lucy F. Kerley. G. Nilsson. E. F. Kelm und J. A. Wilkinson) 211

Literatur (G.-M. Schwab. H. Schmidt. J. W. Baker und E. Rothstein. R. P. Bell. M. Kilpatrick. O. Reitz. J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. MacGillavry. H. Reihlen. Erich Müller. Th. Leipert und J. Matula) . . . 353

Atomgewichte (Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. E. Moles, T. Toral und A. Escribano. O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner. G. P. Baxter und C. D. Harrington. G. P. Baxter und W. M. Kelley. G. P. Baxter und A. C. Titus. G. P. Baxter und O. W. Lundstedt. W. Feit. O. Hönigschmid) 356

Gewicht. Spezifisches Gewicht (C. J. van Nieuwenburg. H. K. Alber. M. Furter. C. H. W. Roberts) 357

Maßanalyse (A. A. Benedetti-Pichler, M. Cefola und B. Waldman. T. Kato. W. Jordan. P. C. McIlhiney) 359

Indikatoren (K. Komarek. S. N. Roy. Z. Raichinstein und N. Korobow. B. S. Evans. N. A. Ismailow und M. S. Schreiber. L. Szebellédy und K. Sik) 360

Wasserstoff-Ionen-Konzentration (T. Teorell und E. Stenhagen. A. H. M. Kirby und A. Neuberger. L. M. Booth) 363

Seite

Elektrische Methoden (A. P. Ssergejew und A. N. Jaworski. G. F. Smith und R. L. May. R. Uzel und R. Pribil. D. R. Clippinger und C. W. Foulk. R. W. Müller und J. F. Petras. H. G. Petering und F. Daniels. G. A. Perley) 364

Elektrische Methoden (T. Krasso. H. Gustafson und A. S. Behrmann. B. Grinenko. J. R. Gay. F. Hernler und R. Pfeningberger) 419

Wasserbestimmung (M. Tichomirow. W. A. Plesskow. S. Zamenhof) 421

Gasanalyse (R. Preuner. H. A. J. Pieters und K. Penners. R. J. Winzler und J. P. Baumberger. J. R. Branham. C. H. Prescott und J. Morrison. A. G. Fleiger. K. A. Kobe und W. I. Barnet. M. Weingeroff) 422

Optische Methoden (A. Waldchen. K. S. Gibson und H. J. Keegan. A. Fujita und T. Sakamoto. C. Enders und A. Spiegl. A. L. Olsen und E. R. Washburn) 425

Temperatur- und Wärmemessung (S. Zamenhof. L. Fuchs. Elsa Suomalainen. W. A. McGlashen. F. W. Quass. N. Fontell. E. Lange und J. Monheim) 427

Apparate (I. Lin. M. Meyer) [mit 1 Abbildung] 427

Hilfsmittel beim Glasblasen (W. A. Carlson) 428

Siebanalysen (D. MacCalman) 429

Untersuchung der Adsorption (J. J. Trillat) 429

Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten (J. A. V. Butler) . 429

Riptographische Analyse (C. Toffoli) 429

Konsistenzmessung (E. C. Bingham) 430

Verminderung des Klebens von Quecksilber in Capillaren (P. Rosenberg) 430

Elektrolyse (J. Guzmán und S. A. Celsi. J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja. Je. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa. N. N. Eberg. J. G. Fife. W. A. Koltypin. F. C. Frary. F. K. Gerke und N. W. Ljubomirskaja. M. P. Bolotow. Th. G. Day, Ph. H. Delano und W. T. Schrenk) 430

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. R. Fresenius. R. Reissner. E. S. Tomula.

Bestimmung von Arsenspuren (H. Griffon und J. Thuret. J. Hefti) [mit 1 Abbildung] 46

Bestimmung von Molybdän in Gußeisen und Stahl (C. Sterling und W. P. Spuhr) 134

Zinn (O. Gates und L. Silverman. P. G. Wercholanzew. I. P. Alimarin und R. E. Aresst-Jakubowitsch) 136

Mikro-Schnellbestimmung des Thoriums (Auerforschungsstiftung) 137

Literatur (Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz) 218

Colorimetrische Bestimmung des Mangans (E. S. Tomula und V. Aho) [mit 2 Abbildungen] 218

Literatur (E. H. Riesenfeld) 367

Bestimmung von Sauerstoff in Stahl (L. Singer) [mit 1 Abbildung] . 367

Analyse von freiem Natriumcyanid in Messingbädern (W. M. Mc Nabb und S. Heiman. L. C. Pan) 369

Seite

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur (Hans Meyer. L. Kofler) 222
Literatur (Eugen Müller. L. Gattermann. H. Wieland. W. Langenbeck) 370

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (E. Degering und T. Ball. J. Kuck und M. Griffel) 264

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung der Asche in organischen Verbindungen (A. K. Norton, G. L. Royer und R. Kögel) 223
Analyse von Naphthensäuren (J. R. M. Klotz und E. R. Littmann) 224
Alkaloide (A. G. Sokoloff) 371

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. R. Strohecker.

Milch und Milchprodukte (J. Pien. A. Chollet und A. Camus. A. Schuler. R. Vladesco. M. Mokranjac. G. Chaineux und P. Simonart. G. A. Ramsdell. E. Finck. D. Wolotowski. P. Paradnja. K. J. Demeter. H. Roeder. A. Bonis. Marie-Elise Kayser. A. J. Hahn und P. H. Tracy. D. Raffaelli. N. Klissiunis) 50
Getreide und Mehl (C. H. Briggs. L. O. Buxton. G. S. Fraps und A. R. Kemmerer. C. F. Davis. D. S. Binnington und W. F. Geddes. J. G. Malloch. C. O. Swanson und F. T. Dines. Je. W. Dodonowa und N. N. Iwanow. N. M. Gabritschidse. Dino Eccher Dall' Eco. R. Castagnou. A. Dangoumau und R. Castagnou. I. W. Swerschkow) . . 53
Fette und Öle (H. Schmalfuß und H. Werner. G. Curli. T. P. Hilditch und H. E. Longenecker. Fr. Kiermeier. Fr. X. Maier. Fr. Kiermeier und Fr. X. Maier. C. I. Kruisheer und P. C. den Herder. G. Roeder. B. Segal. A. Romeo und V. Crupi. G. Dorta. G. Lunde, H. Kringstad, E. Mathiesen und A. Olsen. F. N. Woodward. S. R. Hoover. S. Schmidt-Nielsen und J. Stene) 55
Literatur (H. Vogt. R. Kampe und G. Knetsch. R. Kampe. E. Wollmann. C. Friedrich. B. Wagner. W. Zörkendörfer. J. Kühnau. H. Pfleiderer und K. Büttner. W. Amelung. H. Vogt und K. Seifert. A. Evers und K. Seifert. A. Evers. A. Bacmeister) 138
Bestimmung von Kieselsäure und Fluor in Mineralwasser (R. Bisanz und Edith Kroupa) 138
Bromgehalt von Früchten und Gemüsen als Folge der Begasung mit Methylbromid (H. C. Dudley) 139
Mikrobestimmung der relativen Feuchtigkeit zur Kontrolle osmophiler Hefen in Konditoreiprodukten (A. E. Pouncy und B. C. L. Summers) 141

Seite

Literatur (A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans. E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. B. Bleyer und S. W. Souci. R. Fresenius, W. Dick und W. M. Hartmann. S. W. Souci. W. Benade. H. Holthöfer) 225

Alkohol und Branntweinindustrie (C. Luckow. W. Abramowitsch. Hubbard, Ch. Pluvinage und P. H. Zizine. N. Tarassowa. W. Dorfman. D. Klimowski und S. Staschko. R. Goldfarb. M. V. Ionescu und L. Gaál. M. Lukaschewskaja. I. Nikolajew. I. M. Litwak) 225

Vitamine (E. M. Hume. C. A. Baumann, J. Semb, C. E. Holmes und J. G. Halpin. J. A. Wiegand. K. Ritsert. H. Brockmann und Y. H. Chen) 265

Wasser (G. Gad. W. D. Hayes. W. T. Tschuiko. S. W. Brujewitsch und E. S. Bruck. H. Caron und D. Raquet. Th. v. Brand) 267

Honig (G. Mathieu. F. C. Oppen und H. A. Schuette. Th. v. Fellenberg) 268

Fleisch, Fisch und Fleischbrüherzeugnisse (C. A. Winkler. R. Hintersatz. S. W. Moissejew und A. M. Michailowa. F. Hillig und E. P. Clark. J. Peltzer. J. König und J. Großfeld. H. Beier) 269

Bestimmung von Kupfer und sonstigen Metallen (T. Macara und S. G. Clifford. W. S. Fedorowa. G. W. Stepanow. N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja) 271

Prüfung auf Geliermittel (E. Letzig. A. Asija) 272

Nachweis von Amaranth in Getränken (I. S. Roismann und S. G. Pochess) 273

Bestimmung von Solanin in Kartoffeln (W. Lepper) 273

Zuckergehalt von Schokoladen (G. Scotti) 274

Kaffee und Tee (G. Scotti) 274

Schnellbestimmung der Endvergärung (K. Silbereisen) 274

Literatur (W. Riedel und G. Roeder) 372

Tabakuntersuchung (L. Barta und Z. Marschek. A. Wenusch. A. Wenusch und R. Schöller. K. Gärtner. I. Vlădescu und I. Zaporojanu. C. Pyriki. P. König) [mit 1 Abbildung] . . 373

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. L. Hänel.

Kunststoffe (J. Hausen. G. Bandel. W. Esch. W. Esch und R. Nitsche. H. Doehring. H. Staudinger. H. Staudinger und W. Heuer. G. V. Schulz. L. Kolleck. W. Röhrs. M. Forrer. A. Amigo. M. Krahl. L. M. Rossi und G. L. Peakes. M. Mooney. M. Speitmann. A. Noll. W. Kuntze. R. Nitsche. R. Vieweg. H. Batsch und A. Meissner. S. Erk, A. Keller und H. Poltz. W. Steger) 60

Mineralölindustrie (H. Burstin und E. Katz. E. H. Kadmer. A. v. Philippovich. A. Graf. H. G. Botset. I. I. Starosstin. I. M. Abesgaus. I. Blum. D. S. McKittrick, H. J. Henriques und H. I. Wolff. A. W. Trusty. J. A. Eminow, N. I. Plachuta und L. L. Lanzewitzkaja. E. Casimir und N. Dimitriu. V. Salač und J. Mühlbauer) 65

Seite

Holz, Cellulose, Papier (R. Siebert. W. Klauditz. H. Bubeck. F. Schütz, W. Klauditz und P. Winterfeld. W. Vieweg. E. B. Wardle) 70

Viscosimetrische Kennzeichnung löslicher Stärke (W. A. Richardson. W. A. Richardson, R. S. Higginbotham und F. D. Farrow. R. S. Higgingbotham und W. A. Richardson) . . 72

Wirkung von Anilin und seinen Homologen auf Jute (B. Kadrinov) 74

Waschmittel (L. B. Hitchcock und R. E. Divine. E. Randa. H. A. Schuette und C. H. Hine. R. Durst. Stillmann und R. Durst. B. Schulz. B. I. Ssoibelmann) 75

Einige Eigenschaften des Mamey-Öles (L. S. Malowan) 77

Kennzeichnung der organischen Basen in Haarfärbemitteln (J. Deshusses. C. Griebel) 77

Mineralöle (E. Erdheim) 143

Viscosität (L. Reverchon. A. Bondi. H. Suida und H. Pöll. H. Schindler. E. L. Lederer. H. Umstätter. G. Vogelpohl. J. N. Vandegrift und E. D. Bradford. A. v. Philippovich. J. C. Geniesse. P. A. Graf) 145

Brennstoffe (W. Mantel und W. Schreiber. R. S. Mindlin. M. I. Lapschin und S. W. Nikolajewa) 148

Futtermittel (L. O. Buxton und B. A. Dombrow. D. M. Hegsted, J. W. Porter und W. H. Peterson. A. Kienle. A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser. J. Featherstone. F. Tanassijenko) 150

Pflanzenchemie (J. Voss. A. Popoff. Leopold Schmid und Annemarie Polaczek-Wittek. H. Linser. E. Lundsteen. E. Bamann und W. Salzer. E. Lundsteen und E. Vermehren. S. Thannhauser, M. Reichel und J. Grattan. A. V. Iyengar. I. Reifer. E. Rauterberg und E. Knippenberg. F. Alten, E. Rauterberg und E. Knippenberg. M. Chopin. A. Niethammer. N. S. Skrosnikowa. O. Richter) 153

Das Glühlicht (Auerforschungsstiftung) 160

Thorium und Thoriumverbindungen (Auerforschungsstiftung) 160

Bestimmung des Zersetzungsgrades von Torf (I. I. Grunin) . . 229

Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln (R. S. Cahn und J. J. Boam. H. A. Jones. R. S. Cahn, R. F. Phipers und J. J. Boam) 230

Phosphatuntersuchung (A. Schleede, B. Meppen und O. B. Jörgensen. A. Heiduschka und H. Wünsche) 230

Farben und Lacke (A. Ruff und A. Krynicki. R. C. Parker, A. Inst und F. J. Siddle. N. N. Murty und H. K. Sen. N. M. Murty, H. Weinberger und H. Gardner. E. W. Plowman. K. Würth. G. Schröder. C. E. Foss. J. A. V. Fairbrother und R. G. W. Croney. E. A. Becker. L. I. Belenki, I. I. Ssokolow und M. Je. Kasanskaja. N. Bunzelman, A. Iljina, W. Schwedowa und G. Agibalowa. M. Déribéré. F. Vlès und E. Vellinger. J. Kasarnowsky. K. Allison. J. McGray und A. Nicollet) 274

Textilindustrie (H. J. Henning. E. Cerbaro. G. Baroni. O. Roehrich. F. Howlett und A. R. Urquhart. G. F. Davidson. R. Folgner und G. Schneider. S. R. Trotman und A. Bramley. S. R. Trotman. J. Barritt. S. R. Trotman und G. N. Gee. L. Meunier und G. Rey. A. Woodmansey. E. A. Goode und A. B. Cox. F. F. Elsworth und H. Phillips.

Seite

R. T. Mease. D. Z. Kanter. E. Bobeth. R. de Benedetti. E. Glayton. T. W. Schtschepkina. P. Krais, G. Krauter und H. Weinges. Chemische Fabrik R. Baumheier K.-G. R. Kern) 281

Korrosion und Schutzanstriche (Warenzow und Batalowa. M. G. Tichmenew und W. P. Swerewa. H. Sawamoto. A. N. Tumanow. L. Kenworthy. A. Brenner) 290

Gasuntersuchungen (W. W. Shdanow. H. Hollings. M. S. Gerschenowitsch, G. F. Daletzki und N. S. Kotelkow. P. W. Putschkow. R. M. Lilly und N. P. Chesnutt. Sol Smith und A. M. Crowell. H. P. Guest) 292

Baustoffe (O. Drögsler. J. W. McBurney und D. E. Parsons. R. Grün. H. Harkort. A. H. M. Andreasen. S. I. Idaschkin) 294

Literatur (Fritz Ullmann) 376

Öllackanalyse (C. P. A. Kappelmeier. J. Oster. J. Marcusson. A. Ruff und A. Krynicki. E. Fonrobert und A. Münchmeyer. E. Rossmann) [mit 1 Abbildung] 377

Kautschuk (W. A. Gibbons, R. H. Gerke und G. R. Cuthbertson. J. Cherasskowa und A. Krjukowa. P. Dekker. H. F. Jordan) 433

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius.

Literatur (R. Dietzel, W. Paul und P. Tunmann) 231

Bestimmung von Chloreton in Arzneimitteln (G. Vastagh) . . . 231

Colorimetrische Halbmikrobestimmung giftiger Alkaloide (P. Duquénois) 232

Bestimmung von Spuren Blei und Thallium in pharmazeutischen Chemikalien (K. Bambach. D. M. Hubbard) 296

Photometrische Bestimmung der salpetrigen Säure (Ph. Fresenius) 297

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Hinsberg.

Literatur (E. Abderhalden) 232

Organische Säuren in biologischen Stoffen (F. E. Crusius. C. Neuberg und Maria Kobel. A. Pi-Suñer und M. Farrán. T. Shindo. H. Westerkamp. R. E. Johnson und H. T. Edwards. A. Hahn und H. Niemer. A. Hahn, H. Niemer und Ilse Fischbach. G. D. Lu. Z. Dische und S. S. Robbins. C. Fromageot und P. Desnuelle. J. F. Magerl und R. Rittmann. G. Klein und O. Werner. G. Meyer zu Hörste. W. Merz und S. Maugeri. R. Jürgens und G. Spehr) . . . 233

Organische Säuren in biologischen Stoffen (F. B. Straub. K. Ohta. P. Ostern. Birgit Hirschlaff-Lindgren. T. Thunberg. H. Lindholm. W. L. Roberts und K. P. Link) [mit 1 Abbildung] 298

Anorganische Bestandteile in biologischen Stoffen (N. W. Romenski. P. Muller. F. C. McLean und A. B. Hastings. L. Brull

Seite

und G. Barac. W. S. Hoffman und Bess Osgood. M. M. Murray, G. E. Glock und F. Lowater. G. Dóczy. J. Schwaibold und A. Lesmüller. A. C. Kuyper. Helen L. Wikoff, Eloise Bame und M. Brandt. H. Kraut. H. Frank und G. Gerstel. M. H. Power und E. G. Wakefield) 379

Blut- und Harnbestandteile (A. Luszczak. R. Grassberger. G. Hüfner. A. Loewy und N. Zuntz. O. Fischinger, J. May. F. Seydel. H. Oettel. O. Schmidt. R. C. Frederick. E. Kohn-Abrest. J. Froman. Maria Leinzinger. H. Häusler. F. Rappaport und F. Gottdenker. H. R. Kanitz und J. Apitzsch. G. Hecht. F. R. Hayes. G. Mansfeld und Irene Scheff-Pfeifer. J. W. H. Lugg. B. H. Robbins. F. S. Orcutt und R. M. Waters. F. S. Orcutt und M. H. Seevers. J. Gutschmidt. H. R. Kanitz. K. Hinsberg und E. Breutel. Theodore E. Friedemann und Rosalind Klaas. K. Hinsberg. L. Hallén-Paulsen. L. Gershenfeld. S. D. Pojurowski. J. M. Looney und Anna I. Walsh. M. Florkin und J. Gomez. J. Bing. G. Guyader. W. R. Campbell und Marion I. Hanna. F. Rappaport und J. Reifer. L. Schalm. M. Florkin. I. S. Danielson. Rosa C. d'Alessio. Cl. Fromageot und P. Heitz. D. B. Jones und O. Moeller. P. Desnuelle. M. X. Sullivan und W. C. Hess. N. Popovici und A. Radulescu. A. Hunter und J. B. Pettigrew. B. C. P. Jansen. A. Hunter und J. A. Dauphinee. H. A. Krebs und K. Henseleit. D. D. van Slyke. S. Rapoport und W. Eichinger. E. Voisenet. H. G. Rosenthal. L. Binet und G. Weller. F. Hartner und E. Schleiß. C. F. Code. A. H. Eggerth, R. J. Littwin und Joyce V. Deutsch. K. K. Koessler und M. T. Hanke. E. Kahane und Jeanne Levy. I. Claudatus und M. Botezatu. B. Kisch. Florence Beattie. S. I. Yoshimatsu. J. E. Andes und V. C. Myers. I. Greenwald. M. X. Sullivan. H. Eucker. F. Böhm und G. Grüner. H. Ludwig. E. Salkowski. H. v. Euler und G. Schmidt. T. Raekallio. E. Cattelain und P. Chabrier. A. Tchitchibabine und Ch. Hoffmann. W. Schulemann, F. Schönhöfer und A. Wingler. J. T. Brundage und Ch. M. Gruber. F. Reimers. E. K. Marshall jun., K. Emerson jun. und W. C. Cutting. O. Frehden und Chen-Hua Huang. K. Nosaka. A. M. Genkin. S. Simonovits. M. Wierzuchowski, F. Dzisiów, J. Sysa und Z. Borkowski. A. Colutta. Freda Katharine Herbert) 435

Pflanzenchemie (A. Gurewitsch. H. J. van Giffen. W. A. Beck. H. Körperth) 463

p-Oxyphenylarsinsäure als spezifisches Fällungsreagens für Titan bei der Analyse von Titanerzen.

Von

F. Richter.

Veröffentlichung aus dem chemischen Laboratorium der AGIL-Chemie Berlin-Oberschöneweide.

[Eingegangen am 26. Oktober 1940.]

C. T. Simpson und G. C. Chandlee[1]) haben erstmalig nähere Angaben über die Fällung von Titan mit p-Oxyphenylarsinsäure gemacht. Die Autoren geben an, daß bei bestimmten Mineralsäurekonzentrationen (0,6 n-Salzsäure oder 1,8 n-Schwefelsäure) mit dem Reagens Titan (und Zirkonium) quantitativ gefällt wird in Gegenwart folgender Kationen bzw. Anionen: EisenII und III, MnganII, ChromIII, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Beryllium, Calcium, Magnesium, Tellur, Thorium, Alkalien, Ammonium, Uran, Vanadin, Phosphat, Permanganat, Dichromat und Molybdat. Da das Zirkonium außerdem noch bei stärkeren Säurekonzentrationen (2,5 bis 3,0 n) fällbar ist, kann eine Trennung vom Titan durchgeführt werden, wenn man das Titan mit Wasserstoffsuperoxyd zu Pertitansäure oxydiert [ähnlich der von A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James[2]) beschriebenen Trennung mit der einfachen Phenylarsinsäure].

Wesentlich für die Analyse von Titanerzen oder Titanverbindungen ist die Trennung von Eisen. C. T. Simpson und G. C. Chandlee führen quantitative Trennungen von Eisen in Vanadiumstählen unter gleichzeitiger Zugabe von Ammoniumrhodanid durch. Da durch diese Rhodanidzugabe bereits nach einmaliger Fällung eisenfreie Niederschläge erzielt werden können (unabhängig von der Eisenmenge), ist dadurch mit der p-Oxyphenylarsinsäure ein ausgezeichnetes Spezifikum für Titan gegeben. Das in Titanerzen (Ilmeniten, Rutilen, Titanaten usw.) meist nur in geringeren Mengen vorhandene Zirkonium fällt zwar quantitativ mit dem Titan zusammen, kann aber weiterhin durch Fällung mit n-Propylarsinsäure vom Titan getrennt oder besser gesondert bestimmt werden.

Die n-Propylarsinsäure ist nach H. H. Geist und G. C. Chandlee[3]) ein Spezifikum für Zirkonium und kann sehr gut an Stelle der etwas um-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 642 (1938); vgl. diese Ztschrft. **118**, 131 (1939/40). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 895 (1926); vgl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 169 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 209 (1939).

ständlichen Trennung mit Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden. Hier sei zunächst nur über die Trennung des Titans mit p-Oxyphenylarsinsäure berichtet. Über die Fällung des Zirkoniums mit n-Propylarsinsäure soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Da die von Simpson und Chandlee gemachten Angaben für unsere Zwecke nur sehr ungenügend waren, wurden die näheren Fällungsbedingungen mit p-Oxyphenylarsinsäure einer eingehenden Nachprüfung unterzogen unter besonderer Berücksichtigung der bei der Analyse von Titanerzen gegebenen Bedingungen. Einleitend hierzu sei zunächst einiges über die bisherigen Methoden der Titanerzanalyse gesagt, um den Wert dieses neuen Reagenses zu charakterisieren.

Die bisher am meisten verwendete Methode zur Analyse und Trennung der Verbindungen vom Typus $Fe_2O_3 . TiO_2 . Al_2O_3$ ist wohl die Methode von E. Schwarz v. Bergkampf[1]). Nach dieser Methode wird das Eisen in tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und im Filtrat des gefällten Eisensulfides das Titan mit Kupferron gefällt. Im kupferronhaltigen Filtrat wird dann die Tonerde in bekannter Weise mit Oxin bestimmt.

C. Mayr und A. Gebauer[2]) haben bereits auf die Nachteile der Aluminiumfällung im Kupferronfiltrat hingewiesen und deshalb vorgeschlagen, Titan und Aluminium zusammen als Hydroxyde in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Thioglykolsäure vom Eisen zu trennen und erst nach Aufschluß der geglühten Oxyde ($TiO_2 + Al_2O_3$) das Titan vom Aluminium mit Kupferron zu trennen. Diese Methode hat manche manuellen Nachteile. Die Hydroxyde von Titan und Aluminium müssen mindestens dreimal umgefällt werden. Die Verfasser geben selbst an, daß die Fällung so oft wiederholt werden muß, daß der Niederschlag eisenfrei ist (dem Aussehen nach!). Nach unseren Erfahrungen ist das selbst nach fünfmaligem Umfällen selten ganz einwandfrei der Fall gewesen, abgesehen davon, daß stets frische Thioglykolsäure verwendet werden muß, andernfalls überhaupt keine eisenfreien Niederschläge erzielt werden können.

Schließlich hat kürzlich noch C. Winterstein[3]) in Übereinstimmung mit unseren Feststellungen darauf hingewiesen, daß die gefundenen Titanwerte nach der Kupferronmethode stets etwas zu hoch ausfallen. Der leicht zur Verharzung neigende gelbe Kupferronniederschlag schließt leicht Verunreinigungen ein. Winterstein hat weiterhin nachweisen können, daß das durch Glühen des Kupferronniederschlags erhaltene Titanoxyd geringe Mengen SO_3 hartnäckig zurückhält. Er bevorzugt deshalb zur genauen Bestimmung des Titans in seinen Erzen und Legierungen das

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 345 (1931). – [2]) Diese Ztschrft. **113**, 189 (1938). – [3]) Diese Ztschrft. **117**, 81 (1939).

von ihm mitgeteilte (modifizierte) Titrierverfahren mit Ferrichlorid nach vorheriger Reduktion des Titans in salzsaurer Lösung mit Zinkamalgam im Jones-Reduktor.

Dieses letztere, wohl einwandfreieste Verfahren zur Bestimmung des Titans hat jedoch wenig Wert bei der Gesamtanalyse von Titanerzen. Die wichtige Trennung des Titans vom Eisen (und Aluminium) erfordert schließlich doch einen bestimmten Trennungsgang, bei dem das Titan in irgendeiner Form isoliert werden muß.

Hier leistet nun die p-Oxyphenylarsinsäure insofern ausgezeichnete Dienste, als das Titan damit von allen in Frage kommenden Elementen durch einmalige Fällung getrennt werden kann. Im Filtrat des Titanniederschlages können Eisen und Aluminium zusammen mit Oxin wie üblich gefällt werden. Eine Trennung dieser beiden Oxyde bereitet dann keinerlei Schwierigkeiten mehr. Die überschüssige p-Oxyphenylarsinsäure stört bei der Oxinfällung in keiner Weise. Damit sind also alle Nachteile der bisherigen Verfahren ausgeschaltet. Wie sich der praktische Trennungsgang im einzelnen gestaltet, ist am Schluß der Arbeit beschrieben.

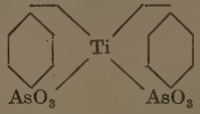
Vorversuche.

Da C. T. Simpson und G. C. Chandlee keine Angaben über die Konstitution der mit p-Oxyphenylarsinsäure gefällten Titanniederschläge gemacht haben, wurden zur Klärung der Frage folgende Versuche durchgeführt.

Reine TitanIV-chloridlösungen wurden genauestens abgemessen und mit p-oxyphenylarsinsaurem Natrium bei einer Säurenormalität von 1,2 n-Salzsäure gefällt (siehe später). Die Niederschläge wurden in Porzellanfiltertiegel A 2 abfiltriert und (hintereinander) mit heißem Wasser, reinem Alkohol und Äther gewaschen. Nach Trocknung der Tiegel bei 60° C wurden die Niederschläge ausgewogen. Anschließend wurden die Tiegel konstant geglüht und der verbliebene Rückstand von reinem Titandioxyd wieder gewogen. In sechs einzelnen Versuchen wurden übereinstimmend folgende Werte gefunden:

Gewicht des getrockneten Niederschlags	Beim Glühen des Niederschlags erhalten TiO_2 entsprechend Ti			
mg	*mg*	%	*mg*	%
51,8	9,3	17,95	5,6	10,80
51,8	9,3	17,95	5,6	10,80
51,8	9,3	17,95	5,6	10,80
51,8	9,3	17,95	5,6	10,80
51,9	9,3	17,95	5,6	10,77
51,8	9,3	17,95	5,6	10,80

Demnach reagiert die an sich einbasische Säure mit 2 Molen TitanIV. Das heißt also, daß außer dem Arsinsäurerest noch die Phenolgruppe reagiert. Bei dem Niederschlag handelt es sich also wahrscheinlich um einen inneren Komplex von etwa folgender Konstitution:



Mol.-Gew. = 445,78.

In Übereinstimmung mit den oben ermittelten Werten enthält dieser Komplex 10,75% Ti (oder 17,93% TiO_2).

Leider ist diese Art der Bestimmung durch Wägung des getrockneten Niederschlages in der Makroanalyse praktisch nicht anzuwenden, da der Niederschlag nur in geringen Mengen filtrierbar ist (der Niederschlag ist sehr fein und klebt beim Saugen auf der Siebplatte zusammen). Wie später beschrieben, erhält man unter Zugabe von Ammoniumrhodanid zwar bessere Niederschläge, jedoch ist der Niederschlag dann nicht mehr formelrein. Man ist also auf das Glühen der Niederschläge zu Titandioxyd angewiesen.

Zu den in der Folge mitgeteilten Versuchen wurde als Reagens das Natriumsalz der p-Oxyphenylarsinsäure verwendet:

Die freie Säure wird zur Zeit noch nicht gehandelt und ist auch wegen ihrer geringen Beständigkeit in wäßriger Lösung nicht zu empfehlen. Das Natriumsalz ist dagegen in reinster Form zu erhalten[1]). Es bildet flache Prismen mit schwach gelblicher Färbung. In Wasser ist es leicht löslich; unlöslich ist es in Alkohol und Äther. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach kurzem Stehen etwas (wahrscheinlich unter Abscheidung der freien Oxysäure), weshalb man die Lösung zweckmäßig nach etwa zwölfstündigem Stehen erst filtriert. Das käufliche Salz enthält allerdings nur etwa 80—90% reines Natriumsalz, der Rest ist Wasser. Die wäßrige Lösung soll nur schwach gelb gefärbt sein.

Die Fällungsbedingungen.

Um die näheren Fällungsbedingungen zu ermitteln, wurde zunächst eine Reihe von Vorversuchen an synthetischen Ilmenit- bzw. Rutillösungen sowie auch an reinen Titanlösungen durchgeführt. Die Fäll-

[1]) Das p-oxyphenylarsinsaure Natrium ist zu beziehen von der Fa Heyl & Co., chem. pharm. Fabrik, Berlin-Oberschöneweide. Unseres Wissens ist diese Firma z. Z. alleinige Herstellerin.

ungen wurden direkt in den mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossenen EisenIII- bzw. TitanIV-Lösungen vorgenommen, und zwar in salzsaurer Lösung. Alle Fällungen wurden jedoch zunächst ohne Zugabe von Ammoniumrhodanid durchgeführt, um die Wirksamkeit des Rhodanids überhaupt zu ermitteln.

Die hier nicht angeführten Werte ergaben allgemein, daß die maximal noch brauchbare Säurekonzentration bei etwa 1,5—1,7 n lag. Darüber hinaus machte sich deutlich der lösende Einfluß der Säure auf den Niederschlag bemerkbar. Bei den eisenhaltigen Lösungen waren in keiner Weise brauchbare Werte zu erzielen; sie lagen durchschnittlich zu hoch, da die Glührückstände mehr oder weniger mit Eisen verunreinigt waren. Die Ilmenitlösung ergab z. B. bei einer Konzentration von 0,8 n-Salzsäure einen Wert von 108 *mg* TiO_2 gegenüber 100 *mg* gegebener TiO_2-Menge. Bei einer Normalität der Säure von 1,7 n gelang es zwar, eisenfreie Glührückstände zu erzielen, jedoch liegen diese Werte zu hart an der maximalen Grenze der Säurekonzentration (gefunden wurden 99,7 bis 99,9 *mg* TiO_2). Für die praktische Analyse ist dieser enge Konzentrationsbereich auch schwer einzuhalten.

Auffallend war die Tatsache, daß die optimale Säurekonzentration wesentlich höher lag als der von Simpson und Chandlee angeführte Wert von 0,6 n (für Salzsäure). Da die Verhältnisse hier jedoch durch die Anwesenheit der aus der Schmelze stammenden Alkalisulfate etwas andere waren, konnte zunächst weiter nichts Positives ausgesagt werden.

Allgemein konnte weiter festgestellt werden, daß mit steigender Säurekonzentration der Niederschlag krystalliner fällt. Bei niedrigen Konzentrationen erhält man feine, auf dem Filter sich zusammenballende Niederschläge, die sich schlecht auswaschen lassen; sie neigen in diesem Zustande stärker zur Absorption von Verunreinigungen.

Die folgenden Versuche wurden daher mit reinen Chloridlösungen, unter Zugabe von Ammoniumrhodanid bei der Fällung, durchgeführt. Die Ausgangslösungen wurden aus TitanIII-chlorid (15%ige Lösung, eisenfrei, Merck) hergestellt, nachdem die salzsaure Lösung mit Kaliumchlorat oxydiert worden war. Diese TitanIV-chloridlösungen wurden dann mit reinen Eisenchloridlösungen gemischt, die durch Auflösung von reinem Eisenoxyd (Urtitersubstanz, Merck) in Salzsäure hergestellt waren. Es standen drei verschiedene Lösungen zur Verfügung:

1. Reine TitanIV-chloridlösung,
2. Rutillösung (Fe_2O_3:TiO_2 = 1:9),
3. Ilmenitlösung (Fe_2O_3:TiO_2 = 1:1).

(Später wurden den Lösungen 2 und 3 noch bestimmte Mengen Aluminiumchlorid zugefügt). Die genauen Titandioxydgehalte der Lösungen wurden nach dem von C. Winterstein angeführten, oben erwähnten

Verfahren titrimetrisch bestimmt. Die Eisenoxydwerte wurden durch Titration mit TitanIII-chlorid genauestens bestimmt.

Zu den einzelnen Fällungsversuchen wurden je 50 *ccm* dieser Lösungen abpipettiert. Nach Zugabe von weiteren 50 *ccm* Salzsäure verschiedener Konzentration wurden bei den Versuchen mit den Lösungen 1 und 2 je 40 *ccm* 10%ige Reagenslösung und bei der Lösung 3 40 *ccm* 5%ige Reagenslösung zugesetzt. Die berechneten Normalitäten der Salzsäure im Bereich von 0,5 n bis 2,0 n beziehen sich auf ein Fällungsvolumen von insgesamt 140 *ccm*. Nicht berücksichtigt dabei ist der geringe Säureverlust, der durch das Freiwerden der Oxysäure aus dem Natriumsalz entsteht bzw. der durch die Zersetzung des Rhodanids verloren geht. Das Ammoniumrhodanid wurde vor der Reagenszugabe in einer Menge von je 1 *g* in fester Form zugefügt.

Die Lösungen wurden dann etwa 10—15 Min. lang zum gelinden Sieden gebracht und anschließend bis zum völligen Erkalten bzw. bis zum Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Die durch den Rhodanidzusatz ursprünglich blutroten Lösungen werden beim Sieden langsam wieder farblos. In den erkalteten Lösungen tritt die rote Farbe dann nur schwach wieder auf; bei höheren Säurekonzentrationen bleibt die Lösung auch dann farblos. Der Niederschlag ist dabei rein weiß bis schwach gelblich.

Die so erhaltenen Niederschläge können allerdings nur auf gehärtete Filter einwandfrei abfiltriert werden. Um die Filtrationsdauer möglichst zu begrenzen, benutzt man am besten das Filter 640 DD (Macherey, Nagel & Co.), das bei hoher Dichte doch eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit hat.

Die filtrierten Niederschläge wurden dann je 5mal mit einer heißen Waschlösung gewaschen, die auf 1 *l* destilliertes Wasser 50 *g* Ammoniumnitrat, 3 *g* Ammoniumrhodanid und 1 *g* p-oxyphenylarsinsaures Natrium enthielt. Anschließend wurden die Filter noch 2—3mal mit heißem ammoniumnitrathaltigen Wasser gewaschen und dann in unglasierten Porzellantiegeln geglüht und gewogen.

Die Verwendung von glasierten Tiegeln ist nicht zu empfehlen, da nachweislich durch die Glasur Arsen aufgenommen wird. Das Glühen selbst kann verschieden erfolgen. Die zunächst getrockneten Filter werden mit kleiner Flamme bis zum völligen Verbrennen der organischen Substanzen und dann entweder 1—2 Stdn. lang in einer geschlossenen elektrischen Muffel bei 900—1000° geglüht oder ebensolange auf einem starken Gasbrenner mit aufgelegtem Deckel. Anschließend wird (in beiden Fällen) noch 1 Stde. auf der Gasflamme bei offenem Tiegel in oxydierender Atmosphäre geglüht. Ebenso bewährt hat sich folgende Methode: Die Filter werden in Porzellanfiltertiegeln A 1 unter Ver-

wendung der Glühschälchen verascht und dann etwa 1 Stde. lang ohne Glühschälchen auf offener Gasflamme geglüht. Die poröse Bodenplatte der Tiegel bewirkt die Diffusion der reduzierenden Gase des Brenners in hohem Maße. Anschließend wird wieder 1 Stde. lang mit dem Glühschälchen geglüht. Die so erhaltenen Glührückstände sind nachweislich arsenfrei. Eine Reduktion im Rosetiegel hat sich jedenfalls als überflüssig erwiesen. Selbstverständlich muß die Veraschung unter gutziehendem Abzug vorgenommen werden (Arsendämpfe!).

Die in der Tabelle I zusammengestellten Werte der drei Versuchsreihen sind nach zweistündigem Glühen bei verdecktem Tiegel auf offener Gasflamme erzielt worden. Alle Glührückstände waren rein weiß.

Tabelle I.

Konzentration der Salzsäure je 140 *ccm* Lösung	Gefunden *mg* TiO_2		
	Reine $TiCl_4$-Lösung *)	Rutil-Lösung **)	Ilmenit-Lösung ***)
0,5 n	100,7	85,8	50,3
0,6 n	100,5	85,8	50,4
0,7 n	100,4	85,6	50,3
0,8 n	100,3	85,3	50,2
0,9 n	100,1	85,1	50,1
1,0 n	100,1	85,0	50,0
1,1 n	100,1	85,1	50,1
1,2 n	100,0	85,0	50,0
1,3 n	99,9	85,0	50,0
1,4 n	99,9	84,9	50,0
1,5 n	99,8	84,9	49,8
1,6 n	99,5	84,6	49,5
1,7 n	99,3	84,1	33,6
1,8 n	99,0	83,0	30,1
2,0 n	99,0	82,8	20,8

*) Gegeben 100 *mg* TiO_2 **) Gegeben 85 *mg* TiO_2. ***) Gegeben 50 *mg* TiO_2.

In der gleichen Weise wurden dann Versuche in rein schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Die EisenIII- bzw. TitanIV-sulfatlösungen wurden durch Lösen der frisch mit Ammoniak gefällten Hydroxyde in Schwefelsäure hergestellt. Es wurden jedoch nur Ilmenitlösungen

$$(TiO_2 : Fe_2O_3 = 1:1)$$

untersucht. Die Säurekonzentrationen bewegten sich in den Grenzen zwischen 0,5 n bis 3,0 n. Es wurden in allen Fällen je 50 *mg* TiO_2 gefällt. Die gefundenen Werte sind in Tabelle II (S. 8) zusammengestellt.

Tabelle II.

Konzentration der Schwefelsäure in 140 *ccm* Lösung	Gefunden TiO_2 *mg*	Konzentration der Schwefelsäure in 140 *ccm* Lösung	Gefunden TiO_2 *mg*
0,5 n	53,0	1,5 n	50,1
0,6 n	54,9	1,6 n	50,0
0,7 n	52,6	1,7 n	50,2
0,8 n	50,0	1,8 n	49,9
0,9 n	49,9	2,0 n	49,8
1,0 n	50,2	2,2 n	50,0
1,1 n	49,8	2,5 n	50,1
1,2 n	49,7	2,8 n	49,7
1,3 n	50,0	3,0 n	47,0
1,4 n	50,1		

Die Glührückstände der Versuche bei den Konzentrationen 0,5 bis 0,7 n waren stark mit Eisen verunreinigt, alle anderen Glührückstände waren rein weiß.

Aus diesen Versuchen läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

1. Die optimale Säurekonzentration der Fällungslösung beträgt bei salzsauren Lösungen übereinstimmend in allen drei Versuchslösungen 0,9 bis 1,5 n. Unterhalb dieser Grenze (unter 0,9 n) absorbieren die Niederschläge noch ziemlich stark Verunreinigungen, wenn auch keineswegs so stark wie bei den Vorversuchen in alkalisulfathaltigen Lösungen. Über 1,5 n macht sich dagegen die lösende Wirkung der Salzsäure auf den Niederschlag bemerkbar. Dieses Ergebnis steht also im Widerspruch zu den Angaben von Simpson und Chandlee, die als optimale Säurekonzentration 0,6 n-Salzsäure anführen, während die von uns ermittelte günstigste Konzentration bei etwa 1,2 n liegt (Durchschnitt von sieben Versuchen).

Besser übereinstimmend mit den Angaben der genannten Autoren konnte jedoch die optimale Konzentration in schwefelsaurer Lösung (Tabelle II) mit etwa 1,6 n ermittelt werden (gegenüber 1,8 n). Diese Werte zeigen jedoch gegenüber den Fällungen im salzsauren Medium einen sehr weiten Fällungsbereich zwischen etwa 0,8 n und 2,5 n; die Schwefelsäure macht sich erst ab 2,8 n lösend bemerkbar. Im allgemeinen ist jedoch aus den gefundenen Werten zu ersehen, daß sie mehr oder weniger stark streuen.

Trotz des etwas engeren Fällungsbereichs (0,9 bis 1,5 n) empfiehlt es sich also, die Fällungen stets in salzsauren Lösungen bei einer Normalität von 1,2 n vorzunehmen.

2. Um einwandfreie Werte zu erhalten, ist die oben angeführte Fällungsweise bzw. Glühbehandlung einzuhalten. Das heißt die Lösungen müssen etwa 10—15 Min. sieden, anschließend läßt man den Niederschlag etwa 2 Stdn. bis zum Erkalten absitzen; darauf wird der Niederschlag in der angeführten Weise in unglasierten Tiegeln 2—3 Stdn. geglüht. Die bei einer Säurekonzentration von 1,2 n-Salzsäure (bei 140 *ccm* Fällungsvolumen) erhaltenen Niederschläge sind einigermaßen gut krystallin, wenn es sich auch keineswegs um ideale Niederschläge handelt. Immerhin lassen sie sich noch gut filtrieren und waschen, wenn man das Filter 640 DD (Macherey, Nagel & Co.) verwendet.

Die bisherigen Versuche sind mit einem Reagensüberschuß durchgeführt worden, dessen Menge zunächst nach den Angaben von Simpson und Chandlee bemessen wurde. Um den Einfluß der Reagensmenge genauer zu ermitteln, wurden deshalb Versuche mit verschiedenen Reagensmengen durchgeführt. Die Fällungen wurden im einzelnen wie oben ausgeführt, nur daß 40 *ccm* von Reagenslösungen verschiedener Konzentration zugesetzt wurden. Die Normalität betrug stets 1,2 n-Salzsäure. Die gefundenen Werte sind aus Tabelle III zu ersehen.

Tabelle III.

Reagensmenge p-oxyphenylarsinsaures Natrium *g*	Gegeben TiO_2 *mg*	Gefunden TiO_2 *mg*
1,0	64,0	44,8
2,0	64,0	64,0
3,0	64,0	64,0
4,0	64,0	64,0
5,0	64,0	64,1
6,0	64,0	64,7
7,0	64,0	64,8

Daraus folgt, daß für die quantitative Fällung keineswegs die Normalität der Säure allein maßgebend ist, sondern daß richtiger gesagt ein bestimmtes Verhältnis der absoluten Säuremenge zur vorhandenen Niederschlagsmenge erforderlich ist. Eine über dieses Verhältnis hinaus vorhandene Mineralsäuremenge bewirkt Minderbefunde und kann nur durch Mehrzugabe an Reagens ausgeglichen werden. Da nach Möglichkeit wenig Reagens verwendet werden soll, beschränkt man das Fällungsvolumen zweckmäßig auf 140 *ccm*, bei einer Normalität der Säure von 1,2 n, unabhängig von der zu fällenden Titanmenge.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse konkreter, so ergibt sich folgendes:

1. Die Ausgangslösungen zur Fällung betragen zweckmäßig 100 *ccm* bei einer Säurenormalität von 1,5 n-Salzsäure.

2. Das Reagensvolumen für diese Lösungen beträgt dann 40—50 *ccm*, womit die Normalität auf etwa 1,2 n sinkt.

3. Die Reagensmenge muß absolut zwischen 2—4 *g* betragen. Man verwendet also zweckmäßig eine 5- oder 10%ige Lösung des Reagenses.

4. Die zu fällende Titanmenge beträgt zweckmäßig 20—100 *mg* TiO_2.

Alle diese Daten sind jedoch nur als Leitwerte zu betrachten. Geringe, in der praktischen Analyse unvermeidliche Abweichungen haben keinen Einfluß, wenn sie sich in den erwähnten Grenzen bewegen.

Schließlich war noch der Einfluß verschiedener Ammoniumrhodanidmengen bei der Trennung von Eisen nachzuprüfen. Bereits bei einigen Vorversuchen konnte festgestellt werden, daß überschüssiges Rhodanid mit der Mineralsäure unter Abscheidung von Schwefel reagiert. Bei großen Überschüssen wird der Niederschlag durch diese Schwefelabscheidung stark aufgelockert und läßt sich so ausgezeichnet abfiltrieren und auswaschen. Allerdings waren diese übertrieben flockig gemachten Niederschläge dann nicht mehr eisenfrei; die Wirkung des Rhodanids war offensichtlich aufgehoben. Wie hoch die zweckmäßige Menge Rhodanid gehalten werden muß, ist aus den in Tabelle IV wiedergegebenen Versuchen zu entnehmen. Die Versuche sind sonst wie üblich, jedoch mit steigenden Rhodanidmengen durchgeführt.

Tabelle IV.

NH_4CNS je 140 *ccm* Lösungsvolumen (1,2 n) *g*	Gegeben neben 50 *mg* Fe_2O_3 TiO_2 *mg*	Gefunden TiO_2 *mg*
1,0	64,0	64,0
2,0	64,0	63,8
3,0	64,0	60,7
4,0	64,0	58,0

Die beiden letzten Versuche ergaben zwar ausgezeichnet flockige, gut filtrierbare Niederschläge, jedoch waren diese schwach eisenhaltig. Allgemein ist aus den Versuchen zu ersehen, daß sich ein zu starker Rhodanidzusatz lösend auf den Niederschlag bemerkbar macht. Als maximale Grenze muß unter den gegebenen Verhältnissen 1 *g* Ammoniumrhodanid angesehen werden.

Die Wirkungsweise des Rhodanids bei der Fällung des Titans in Gegenwart von EisenIII ist nicht ganz klar. Einerseits werden die Niederschläge stets krystalliner und lassen sich besser behandeln, als wenn

man ohne Rhodanid arbeitet. Dies läßt sich nur durch die stets vorhandene Abscheidung von feinem Schwefel erklären, der den an sich feinen Niederschlag auflockert und dadurch weniger absorptiv macht. Andererseits scheint die Bildung von rotem $Fe(CNS)_3$ eine Absorption des Eisens in den Niederschlag zu verhindern. In diesem Zusammenhang sind diese Fragen jedoch nicht weiter untersucht worden.

Nachdem die allgemeinen Fällungsbedingungen klar gestellt waren, wurden einige Trennungen an Eisen-Titan-Aluminiumlösungen durchgeführt. Es wurden drei reine Chloridlösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Lösung	Je 100 *ccm*		
	Fe_2O_3 *mg*	TiO_2 *mg*	Al_2O_3 *mg*
I (Rutil)	10,0	90,0	1,6
II (Ilmenit)	50,0	60,0	3,1
III (Ca-Titanat)	6,0	35,0	15,5

Alle Lösungen wurden mit Salzsäure auf eine Säurekonzentration von 1,5 n gebracht. 100 *ccm* der Lösung I wurden mit 40 *ccm* 10%iger und je 100 *ccm* der Lösungen II und III mit der gleichen Menge 5%iger Reagenslösung wie üblich gefällt und filtriert. Das Rhodanid wurde jedoch nicht in fester Form zugegeben, sondern wurde mit dem p-oxyphenylarsinsauren Natrium zusammen aufgelöst (je Liter der 10- bzw. 5%igen Lösung wurden 25 *g* Ammoniumrhodanid gelöst). Die Niederschläge wurden wie üblich gewaschen und die Filtrate in Bechergläsern aufgefangen. Das Glühen der Niederschläge erfolgte in gewohnter Weise mit der Gasflamme bei bedecktem Tiegel.

Die Filtrate wurden mit Weinsäure versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht. Nach Zugabe von Oxinacetat [4%ige Lösung nach Richard Berg[1])] wurden die Lösungen etwa 10 Min. gekocht, nach dem Absitzen bei 50—60° filtriert, die Niederschläge gewaschen und in gewohnter Weise mit Oxalsäure geglüht (Auswage $Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

Zur Trennung beider Oxyde wurde bei höheren Tonerdegehalten die Titration des Eisens mit TitanIII-chlorid bevorzugt. Bei geringeren Tonerdegehalten wird zweckmäßiger die Tonerde in Gegenwart von Thioglykolsäure mit Ammoniak gefällt[2]). Im Gegensatz zur Titanfällung erhält man die Tonerde sehr gut nach einmaliger Fällung in Gegenwart von Thioglykolsäure eisenfrei.

[1]) Das o-Oxychinolin „Oxin"; Die chemische Analyse XXXIV, S. 23 (1935). — [2]) C. Mayr und A. Gebauer, diese Ztschrft. **113**, 189 (1938).

Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Lösung	Gegeben			Gefunden		
	TiO_2 *mg*	Fe_2O_3 *mg*	Al_2O_3 *mg*	TiO_2 *mg*	Fe_2O_3 *mg*	Al_2O_3 *mg*
I (Rutil)	90,0	10,0	1,6	90,0	10,0	1,6
				89,9	10,0	1,4
				89,9	10,0	1,6
				90,0	10,0	1,6
II (Ilmenit) . . .	60,0	50,0	3,1	60,0	50,0	3,1
				60,1	50,1	3,0
				60,0	50,0	3,0
				60,2	50,2	3,1
III (Ca-Titanat) .	35,0	5,0	15,5	35,0	5,0	15,7
				34,9	5,0	15,5
				35,0	5,0	15,6
				35,0	5,0	15,5

Die gefundenen Werte zeigen, daß der angeführte Trennungsgang einwandfrei ist. In der praktischen Analyse von Titanerzen ist jedoch darauf zu achten, daß möglichst reine Chloridlösungen der in Frage kommenden Elemente anfallen. Inwieweit dies einwandfrei möglich ist, zeigt der in der Folge wiedergegebene Analysengang solcher Erze.

Analysengang.

Titanerze werden am zweckmäßigsten und fast ausschließlich mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel aufgeschlossen. In dieser sauren Schmelze wird die aus Kieselsäure bestehende Gangart nicht angegriffen. Die Kieselsäure kann hierbei gleich quantitativ bestimmt werden, wenn man nach dem Verfahren des „Vereins Deutscher Eisenhüttenleute“[1]) während längerer Zeit und bei niedriger Temperatur aufschließt.

Zur Analyse wägt man also zweckmäßig 1 *g* der gepulverten Substanz ein und schließt etwa 1—2 Stdn. bei dunkler Rotglut und bedecktem Tiegel mit etwa 20 *g* Kaliumpyrosulfat auf. Es ist darauf zu achten, daß möglichst wenig Pyrosulfat zersetzt wird und keine weißen Dämpfe entweichen. Die kalte Schmelze wird in 200 *ccm* Schwefelsäure (1:5) gelöst und die Kieselsäure auf ein mittelhartes Filter abfiltriert und gewaschen. Die geglühte Kieselsäure wird entweder mit Fluorwasserstoffsäure ab-

[1]) Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium, I (nichtmetallische Stoffe), S. 202. Verlag von Julius Springer, Berlin (1939).

geraucht und wie üblich bestimmt oder nochmals mit Soda-Borax aufgeschlossen und mit Salzsäure abgeraucht. Im ersten Fall schließt man den Rückstand nochmals auf und gibt die in etwas Salzsäure gelöste Schmelze zur Hauptlösung; im zweiten Fall gibt man das Filtrat der Kieselsäure zur Hauptlösung.

Im übrigen verfährt man nach dem auf Seite 14 dargestellten Analysenschema wie folgt:

Die Hauptlösung wird zunächst mit Kaliumchlorat oxydiert und auf 500 *ccm* aufgefüllt (3). Diese Oxydation des etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens ist zur quantitativen Fällung mit Ammoniak notwendig. Zur genauen titrimetrischen Titanbestimmung können 100 *ccm* dieser Lösung (0,2 *g*) nach dem oben erwähnten Verfahren von Winterstein verwendet werden (3a). Etwa 150 *ccm* (0,3 *g*) werden zur Trennung und Bestimmung von CaO, MgO, Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3 (und gegebenenfalls von ZrO_2) entnommen.

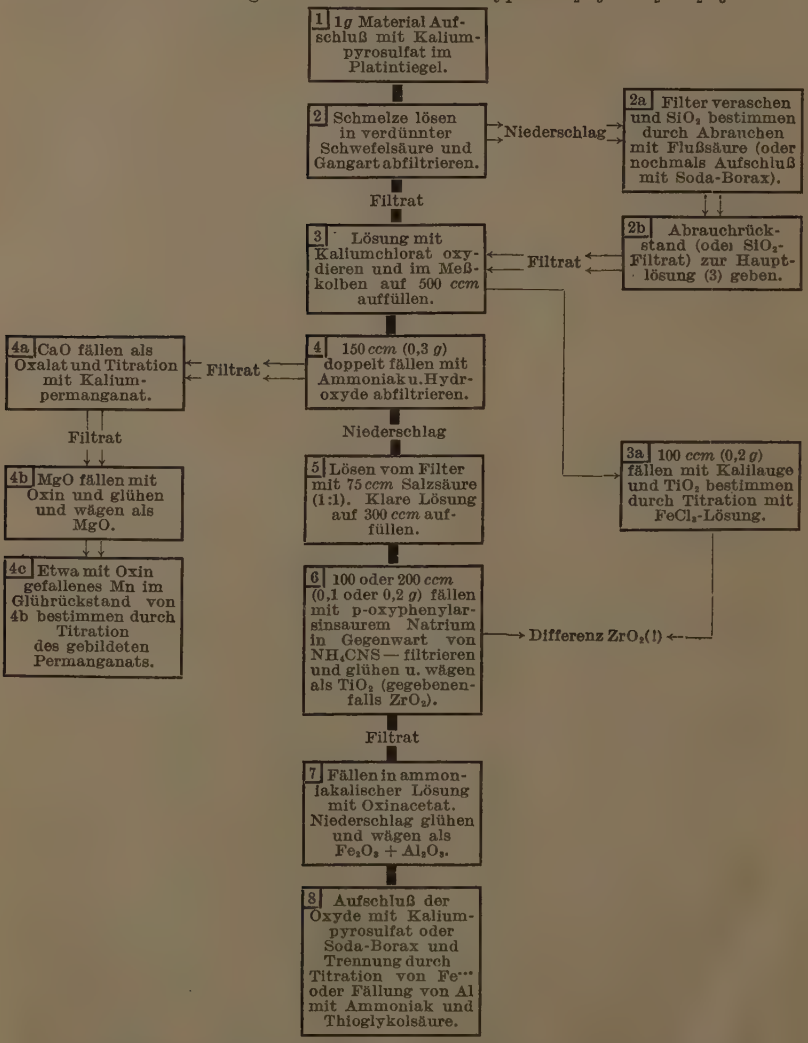
Zuerst trennt man die Sesquioxyde wie üblich durch doppelte Ammoniakfällung (4); den Hydroxydniederschlag wäscht man gut mit Ammoniumnitrat und heißem Wasser aus. Das erhaltene Filtrat wird wie üblich zur Fällung und Bestimmung des Kalkes (als Oxalat) und des Magnesiums (als Oxychinolat) verwendet (4a, 4b).

Das Filter mit den Hydroxyden des Eisens, Titans, der Tonerde (und gegebenenfalls des Zirkoniums) löst man (nach 5) mit insgesamt 75—80 *ccm* heißer Salzsäure (1:1). Füllt man die klare Lösung dann im Meßkolben auf 300 *ccm* auf, so entspricht diese reine Chloridlösung einer durchschnittlichen Normalität der Säure von 1,5 n, wenn es sich um Ilmenite oder Rutil handelt. Handelt es sich um andere Titanerze, so bemißt man die Salzsäure allgemein nach der Summe der zu erwartenden Oxyde von Fe_2O_3, TiO_2 und Al_2O_3, und zwar je 0,1 *g* mit 25—27 *ccm* Salzsäure (1:1). (Nach Zugabe von 40 *ccm* Fällungsreagens sinkt die Normalität auf etwa 1,2 n entsprechend der oben ermittelten Konzentration.)

Von diesen 300 *ccm* reiner Chloridlösung entnimmt man zum eigentlichen Trennungsgang zweckmäßig so viel Lösung, daß 50 bis 100 *mg* TiO_2 zur Fällung gelangen, bei Rutilen oder Ilmeniten also 100 *ccm* (= 0,1 *g* Einwage). In einem geeigneten Becherglas fällt man diese 100 *ccm* Lösung in der oben angeführten Weise mit 40 *ccm* einer 5 oder 10%igen Lösung von p-oxyphenylarsinsaurem Natrium, die je Liter 25 *g* Ammoniumrhodanid enthält (je 40 *ccm* also 1 *g*) (6). Nach klarem Absitzen des Niederschlages wird in gewohnter Weise über ein hartes Filter (640 DD Macherey, Nagel & Co.) filtriert und mit der Waschlösung bzw. Ammoniumnitrat gewaschen. Das Glühen des Niederschlages zu TiO_2 erfolgt dann ebenfalls wie oben bereits beschrieben. Die Auswage besteht aus reinem Titandioxyd (bzw. Zirkondioxyd). In den meisten Fällen genügt

Analysenschema

zur Untersuchung von Titanerzen vom Typus $Fe_2O_3 . TiO_2 . Al_2O_3$


1 1 g Material Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel.
2 Schmelze lösen in verdünnter Schwefelsäure und Gangart abfiltrieren.
Niederschlag
2a Filter veraschen und SiO_2 bestimmen durch Abrauchen mit Flußsäure (oder nochmals Aufschluß mit Soda-Borax).
Filtrat
3 Lösung mit Kaliumchlorat oxydieren und im Meßkolben auf 500 ccm auffüllen.
Filtrat
2b Abrauchrückstand (oder SiO_2-Filtrat) zur Hauptlösung (3) geben.
4a CaO fällen als Oxalat und Titration mit Kaliumpermanganat.
Filtrat
4 150 ccm (0,3 g) doppelt fällen mit Ammoniak u. Hydroxyde abfiltrieren.
Filtrat
Niederschlag
4b MgO fällen mit Oxin und glühen und wägen als MgO.
4c Etwa mit Oxin gefallenes Mn im Glührückstand von 4b bestimmen durch Titration des gebildeten Permanganats.
5 Lösen vom Filter mit 75 ccm Salzsäure (1:1). Klare Lösung auf 300 ccm auffüllen.
3a 100 ccm (0,2 g) fällen mit Kalilauge und TiO_2 bestimmen durch Titration mit $FeCl_3$-Lösung.
6 100 oder 200 ccm (0,1 oder 0,2 g) fällen mit p-oxyphenylarsinsaurem Natrium in Gegenwart von NH_4CNS — filtrieren und glühen u. wägen als TiO_2 (gegebenenfalls ZrO_2).
Differenz ZrO_2(!)
Filtrat
7 Fällen in ammoniakalischer Lösung mit Oxinacetat. Niederschlag glühen und wägen als $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.
8 Aufschluß der Oxyde mit Kaliumpyrosulfat oder Soda-Borax und Trennung durch Titration von $Fe^{...}$ oder Fällung von Al mit Ammoniak und Thioglykolsäure.

die Trennung von dem gegebenenfalls vorhandenen Zirkondioxyd durch gesonderte Bestimmung von TiO_2 (durch Titration mit Eisenchlorid) nach vorheriger Reduktion zu TiIII im Reduktor. Besser kann die Trennung

nach dem später beschriebenen Verfahren durch Fällung von ZrO_2 mit n-Propylarsinsäure durchgeführt werden.

Das Filtrat des Titan-Niederschlages wird mit 10 *ccm* Weinsäure (1:1) versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht (7). Je nach der zu erwartenden Eisen- oder Tonerdemenge versetzt man weiterhin in der Kälte mit 5—20 *ccm* Oxinacetat (4%ig) und erhitzt etwa 10 Minuten lang zum Sieden. Nach erfolgter Klärung der Lösung wird filtriert und der Niederschlag mit Oxalsäure geglüht (siehe oben). Die Auswage entspricht $Fe_2O_3+Al_2O_3$.

Die Trennung dieser Oxyde kann dann entweder durch Bestimmung des Eisens (Titration mit $TiCl_3$) oder durch Fällung der Tonerde mit Ammoniak und Thioglykolsäure erfolgen (8).

Zur Kontrolle der Analysenwerte kann darüber hinaus noch ein weiterer aliquoter Teil (von 3) mit Ammoniak gefällt werden. Glüht man diesen Niederschlag im Platintiegel, so erhält man die Summe von $Fe_2O_3+TiO_2+Al_2O_3$ ($+ZrO_2$).

Enthält das Erz etwas Mangan, so genügt in den meisten Fällen die Ammoniaktrennung, um die Sesquioxyde manganfrei zu erhalten. Das Mangan kann mit genügender Genauigkeit mit dem Magnesium zusammen gefällt und bestimmt werden (4c).

In Tabelle VI sind einige Analysen von Rutilen, Ilmeniten und Calciumtitanaten wiedergegeben, die nach dieser Methode untersucht wurden. Den mit p-Oxyphenylarsinsäure ermittelten TiO_2-Werten sind die nach den Reduktionsverfahren titrimetrisch ermittelten Werte gegenübergestellt.

Tabelle VI.

	Rutil			Ilmenit			Calcium-titanat	
	I	II	III	I	II	III	I	II
TiO_2 (gefällt) . . . %	86,02	93,55	85,27	53,60	53,42*)	53,00	29,45	33,45
TiO_2 (titriert) . . %	85,76	93,05	85,13	53,32	52,94	52,92	29,25	33,40
FeO . . . . . %	—	—	—	8,72	8,54	8,64	—	—
Fe_2O_3 . . . . . %	5,68	2,43	5,40	32,36	32,44	31,30	5,29	4,52
Al_2O_3 . . . . . %	4,72	2,77	5,60	3,75	4,42	4,60	10,12	6,05
CaO . . . . . %	0	0	0	Spur	0	Spur	24,05	24,22
MgO . . . . . %	1,33	0,40	2,13	0,40	0,57	1,02	0,52	4,40
MnO . . . . . %	Spur	Spur	Spur	0,47	0,53	0,78	0,18	Spur
SiO_2 . . . . . %	2,14	1,04	0,65	1,20	0,22	0,88	30,59	27,40
P_2O_5 . . . . . %	0,56	0,37	1,34	0,04	0,03	0,15	0,17	0,06
Summe	100,19	100,06	100,25	100,26	99,69	100,29	100,17	100,05

*) Die Probe hatte 0,62% ZrO_2.

Zusammenfassung.

Die von C. T. Simpson und G. C. Chandlee gemachten Angaben über die spezifische Fällung von Titan mit p-Oxyphenylarsinsäure wurden nachgeprüft. Die für die Analyse von Titanerzen wichtige Trennung von Fe_2O_3, TiO_2 und Al_2O_3 wurde besonders bearbeitet.

Kurze Versuche über die Konstitution des mit p-Oxyphenylarsinsäure erzeugten Titanniederschlages ergaben, daß es sich wahrscheinlich um eine Innerkomplex-Verbindung von der Bruttoformel $(C_6H_4AsO_3)_2Ti$ handelt.

Entgegen den Feststellungen der genannten Autoren wird als günstigste Fällungskonzentration in salzsaurer Lösung eine Normalität der Säure von 1,2 n ermittelt. Eine in der praktischen Analyse unvermeidliche Streuung in den Grenzen von 0,9—1,5 n hat keinen Einfluß auf die Resultate. Es ist eine bestimmte Fällungsweise und Glühbehandlung einzuhalten. Die erzielten Niederschläge lassen sich nur auf harte Filter einwandfrei abfiltrieren.

Zur einwandfreien Trennung des Titans vom Eisen sind ferner folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die Reagensmenge soll so bemessen sein, daß ein etwa 8—10facher Überschuß an freier Oxysäure vorhanden ist (entsprechend etwa 3—4 *g* p-oxyphenylarsinsaurem Natrium je 64 *mg* TiO_2).

2. Die Normalität der Säure in der Fällungslösung ist allein nicht ausschlaggebend. Richtiger gesagt, es muß ein bestimmtes Verhältnis von freier Mineralsäure zur vorhandenen Niederschlagsmenge vorliegen. Bei einem Fällungsvolumen von 140 *ccm* bei 1,2 n Säure beträgt der Reagenszusatz 2—4 *g* p-oxyphenylarsinsaures Natrium, wenn die zu fällende TiO_2-Menge 20—100 *mg* beträgt.

3. Ein Überschuß von Ammoniumrhodanid bei der Titan-Eisentrennung ist zu vermeiden. Er soll 1 *g* NH_4CNS je 64 *mg* TiO_2 nicht übersteigen.

Im Filtrat der in reinen Chloridlösungen erzeugten Titanfällungen können Eisen und Aluminium einwandfrei in ammoniakalischer Lösung nach R. Berg mit Oxin gefällt werden. Der sich daraus ergebende Trennungsgang wird an synthetischen Rutil-, Ilmenit- und Calciumtitanatlösungen geprüft.

Ein praktisch zu empfehlender Trennungsgang für die Analyse von Titanerzen wird an Hand eines Schemas beschrieben.

Bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C).

Von

E. Schulek, J. Kovács und P. Rózsa.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königl. Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 28. September 1940.]

Seitdem sich das Vitamin C bzw. die l-Ascorbinsäure in der Therapie als unentbehrlich erwiesen hat, sind zahlreiche Arzneispezialitäten, die fabrikmäßig dargestellte synthetische l-Ascorbinsäure enthalten, in den Handel gebracht worden. Es entstand daher die Notwendigkeit, diese Präparate einer ständigen Kontrolle zu unterziehen, da besonders die fertigen Lösungen infolge von Oxydation sich sehr leicht zersetzen.

Die reine l-Ascorbinsäure läßt sich zwar in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 n-Lauge sehr genau bestimmen; dieses Verfahren ist aber für Kontrollzwecke weniger geeignet, da es über die Oxydationsvorgänge nicht den nötigen Aufschluß geben kann. Viel allgemeiner können jene Methoden herangezogen werden, denen als Prinzip die Oxydierbarkeit der l-Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure zugrunde gelegt wird. Als Oxydationsmittel kann eine 0,1 n-Jodlösung dienen. Dieses Verfahren wird auch in der British Pharmacopoeia (Addendum 1936 to the British Pharmacopoeia 1932) vorgeschrieben. Man titriert die l-Ascorbinsäure in 5%iger schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator. Das von J. Tillmans[1]) empfohlene Titrierverfahren mit Dichlorphenol-Indophenol ist auch eine Oxydationsmethode.

Unlängst haben E. Schulek und I. Floderer[2]) ein „ferrocolorimetrisches" Verfahren ausgearbeitet, das auch zur Bestimmung von Vitamin C in Obst und Gemüse mit gutem Erfolg herangezogen werden kann. Das Oxydationsmittel in diesem Verfahren ist eine Lösung von Eisenammoniakalaun. Das entstandene Ferro-Ion wird in Form seines α-α'-Dipyridylkomplexes colorimetriert. Bezüglich der weiteren Literatur zur Bestimmung der l-Ascorbinsäure verweisen wir auf die Arbeit von F. Gstirner[3]) sowie auf die Inaugural-Dissertationen von H. Beier[4]) und von E. Gugath[5]).

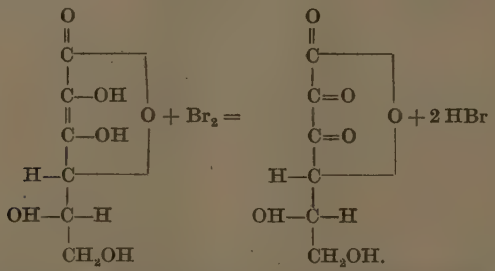
Analog der jodometrischen Bestimmung der l-Ascorbinsäure haben wir versucht, die l-Ascorbinsäure in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kaliumbromid mit Kaliumbromatlösung direkt zu titrieren. Als

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 54, 33 (1927); vgl. diese Ztschrft. 73, 431 (1928). — [2]) Angew. Chem. 52, 615 (1939). — [3]) Pharm. Zentralhalle 80, 1, 22, 34 (1939). — [4]) Frankfurt am Main 1934. — [5]) Frankfurt am Main 1937.

Indikators bedienten wir uns einer in unseren Arsenbestimmungen schon sehr bewährten, alkoholischen salzsauren 0,2%igen p-Äthoxychrysoidinlösung[1]). Das Verfahren ist folgendes.

In einem Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt wird die genau eingewogene Untersuchungssubstanz, die 1 *mg* bis 200 *mg* l-Ascorbinsäure entspricht, in etwa 10 *ccm* Wasser gelöst. Nach Hinzugabe von etwa 0,5 *g* Kaliumbromid säuert man die Lösung mit 5 bis 10 *ccm* 10%iger Salzsäure an. Nun titriert man die Reaktionsflüssigkeit in Gegenwart von einem Tropfen einer 0,2%igen Lösung von salzsaurem p-Äthoxychrysoidin in Alkohol von 96 Vol.-% bei einem Gehalt von 1 bis 15 *mg* l-Ascorbinsäure mit 0,01 n-, bei einem Gehalt von 10 bis 200 *mg* l-Ascorbinsäure mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung, bis die anfangs stärker werdende rote Farbe des Reaktionsgemisches bei Zugabe des letzten Tropfens der Bromatlösung eben verschwindet. Bezüglich der Farbänderung des Indikators verweisen wir auf unsere frühere Arbeit[1]).

Haben wir mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung gearbeitet, so kann der Indikatorfehler vernachlässigt werden. Bei Verwendung von 0,01 n-Lösung muß aber eine Korrektion von 0,03 *ccm* in Abzug gebracht werden. Das Prinzip des beschriebenen Verfahrens kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Dementsprechend ist das Äquivalentgewicht die Hälfte des Molgewichtes. 1 *ccm* 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung entspricht 0,8805 *mg* und 1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung 8,805 *mg* l-Ascorbinsäure.

Um in den Mechanismus der obigen Reaktion einen Einblick zu gewinnen, haben wir folgende Versuche ausgeführt. 5 *ccm*-Anteile einer frisch bereiteten 0,1 m-l-Ascorbinsäurelösung wurden in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator mit einer frisch bereiteten, etwa 0,1 n-Bromlösung bis zum Verschwinden der roten Indikatorfarbe versetzt. Die so vorbereitete Lösung wurde nun in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Es war zu erwarten, daß im Sinne der oben angegebenen Gleichung auf 5 *ccm* 0,1 m-l-Ascorbinsäure 15 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verbraucht werden.

[1]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **115**, 185 (1939).

In unseren Versuchen war aber nur etwas mehr als 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge nötig, um der Lösung eine rötliche Farbe zu geben. Nach einigen Sekunden verschwand aber diese Farbe, und so konnte die Lösung langsam und tropfenweise weiter titriert werden. Erst nach Verbrauch von 15 *ccm* 0,1 n-Natronlauge war die Rosafarbe der Lösung 20 Min. lang beständig. Versetzten wir die bromierte Lösung von l-Ascorbinsäure mit einer 0,1 n-NaOH-Lösung im Überschuß, so betrug die Menge der verbrauchten Natronlauge (nach dem Zurückmessen mit 0,1 n-Salzsäure) mehr als 15 *ccm*; dabei nahm die Lösung eine gelbliche Farbe an. Aus diesem Umstand ist zu schließen, daß die Oxydation in alkalischer Lösung unter Einwirkung der atmosphärischen Luft weitergeht.

Versuche mit 0,1 n-Jodlösung wurden mit gleichem Resultat ausgeführt. Unter diesen Versuchen waren auch solche, bei denen die l-Ascorbinsäure zuerst mit Natronlauge genau neutralisiert und erst dann mit Jodlösung oxydiert wurde. Dieses Vorgehen beeinflußte das Resultat nicht. Es soll noch bemerkt werden, daß die Oxydation in diesen Fällen mit einem Überschuß an Jod ausgeführt worden ist. Um das Titrieren mit 0,1 n-Natronlauge zu ermöglichen, wurde der Jodüberschuß mit einer 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entfernt.

Aus allen diesen Versuchen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Brom bzw. Jod mit der l-Ascorbinsäure zuerst eine Brom- bzw. Jodadditionsverbindung eingeht, aus der dann die Bromwasserstoff- bzw. Jodwasserstoffsäure sich abspaltet. Die Abspaltung der Säure geht in zwei Stufen vor sich. Die Abspaltung des ersten Mols von Säure erfolgt sofort, die des zweiten Mols dagegen ist eine Zeitreaktion.

Die Brauchbarkeit des neuen bromatometrischen Verfahrens wird durch zahlreiche Versuche bewiesen, die teils mit 0,01 n-, teils mit 0,1 n-Lösungen ausgeführt worden sind und deren Ergebnisse in der Tabelle I (S. 20) zusammengestellt sind. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die $KBrO_3$-Lösung sehr titerbeständig ist.

Die bromatometrische Methode läßt sich in der Arzneimittelkontrolle mit gutem Erfolg verwenden, und zwar nicht nur bei der Prüfung von Tabletten und Injektionspräparaten, die reine l-Ascorbinsäure enthalten, sondern auch bei der Prüfung von zusammengesetzten Arzneimitteln. Unter diesen waren Tabletten und eine sirupartige Flüssigkeit, die unter anderem Kakaobutter, Zucker und Kondensmilch enthielten. Die Tabletten wurden zuerst mit wenig Wasser unter gelindem Erwärmen vermischt; dann wurde die Lösung ebenso wie die sirupartige Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen 15%iger Trichloressigsäure versetzt, durch ein Papierfilter filtriert und der Rückstand mit 3%iger Trichloressigsäure gewaschen. In dem Filtrat wurde die Ascorbinsäure bromatometrisch ermittelt.

Tabelle I.

Einwage an l-Ascorbinsäure *mg*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*	0,01 n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*	l-Ascorbinsäure gefunden *mg*	Δ %
8,805	1,00	—	8,805	± 0
	1,01		8,89	+ 1,0
44,025	5,00	—	44,03	± 0
	4,98		43,84	— 0,4
88,05	9,99	—	87,96	— 0,1
	9,99		87,96	— 0,1
176,10	19,97	—	175,84	— 0,15
	19,96		175,75	— 0,20
0,8805	—	0,995	0,876	— 0,52
		0,990	0,872	— 0,97
4,4025	—	4,995	4,398	— 0,10
		4,985	4,388	— 0,33
8,805	—	10,01	8,893	+ 1,0
		10,00	8,805	± 0
17,610	—	19,93	17,548	— 0,35
		19,92	17,540	— 0,40

In der Tabelle II sind die Resultate einiger Ascorbinsäurebestimmungen in arzneilichen Zubereitungen zusammengestellt.

Tabelle II.

Untersucht wurden	Angegeben Gehalt an l-Ascorbinsäure *g*	Gefunden Gehalt an l-Ascorbinsäure *g*
Tabletten von je 0,10 *g* *) l-Ascorbinsäure, Zucker, Grundsubstanz	0,05	0,0518
l-Ascorbinsäurelösung zur Injektion, Ampullen von je 5 *ccm*	0,50	0,493
Tabletten aus kondensierter Milch, Kakaobutter und Zucker von je 5 *g* mit Vitaminen A, B, C und D	0,03	0,0289
Sirup aus Zucker und kondensierter Milch, enthaltend die Vitamine A, B, C und D. Flaschen von je 100 *ccm* **)	0,135	0,179

*) Die filtrierte Lösung der Tabletten wurde unmittelbar titriert.

**) Der Gehalt an l-Ascorbinsäure einer zweiten bzw. dritten Flasche wurde nach der beschriebenen Vorbehandlung „ferrocolorimetrisch" bestimmt; dabei wurden 0,1685 *g* bzw. 0,1648 *g* in je 100 *ccm* gefunden.

Bromatometrische Bestimmung bzw. quantitative Reinheitsprüfung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide.

Von

E. Schulek und J. Kovács.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königl. Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 28. September 1940.]

Im Gange der pharmazeutischen Analyse werden die Chinaalkaloide nach entsprechendem Verfahren isoliert und dann meistens gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt. Zur alkalimetrischen Bestimmung wird Methylrot mit dem p_H-Intervall von 4,2 bis 6,3 oder Bromkresolgrün mit dem p_H-Intervall von 3,8 bis 5,4 empfohlen [I. Floderer[1])].

Auch der aus Methylrot und Methylenblau bestehende Mischindikator kann zur Alkaloidbestimmung in der Chinarinde und in den Chinarindenextrakten mit gutem Erfolg herangezogen werden. Andere, seltener verwendete physikalische und chemische Alkaloidbestimmungsverfahren diesmal unerörtert lassend, möchten wir noch das acidimetrische Titrierverfahren zur Prüfung der Chinin- und Chinidinsalze erwähnen. In diesem Verfahren wird die Säurekomponente des Alkaloidsalzes in ausgekochtem, noch warmem Wasser (etwa 60 *ccm*) nach Hinzugabe von Chloroform (in der Pharmacopea Hung. IV Tetrachlorkohlenstoff) unter gelegentlichem Schütteln in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit carbonatfreier 0,1 n-Natronlauge gemessen. Wie F. Szeghö[2]) in unserem Laboratorium festgestellt hat, kann dieses einfache Verfahren auch in Gegenwart von Antipyrin, Phenacetin, Pyramidon, Coffein und Phenylcinchoninsäuremethylester mit gutem Erfolge verwendet werden. Das Verfahren besitzt also den großen Vorteil, daß die mühsame, manchmal unausführbare Isolierung der Chinaalkaloide umgangen werden kann. Da diese Methode nur dann, wenn Salze der Chinaalkaloide vorhanden sind, herangezogen werden kann, haben wir versucht, ein Verfahren ausfindig zu machen, das zur Bestimmung der Alkaloidbasen selbst geeignet ist, und zwar gegebenenfalls auch in Gegenwart gewisser Fremdstoffe.

Die vom therapeutischen Standpunkt wichtigsten Chinaalkaloide, das Chinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) und das Chinidin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) ebenso das Cinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O$), Cinchonidin ($C_{19}H_{22}N_2O$) und das Cuprein ($C_{19}H_{22}N_2O_2$) besitzen am Chinuclidinring die leicht bromierbare Vinyl-

[1]) Inaugural-Dissertation, Budapest 1932. — [2]) Ber. Ungar. Pharm. Ges. 14, Nr. 6 (1936).

gruppe. Die Cupreinabkömmlinge, das Optochin (Äthyldihydrocuprein), das Eucupin (Isoamyldihydrocuprein) und das Vuzin (Isooctyldihydrocuprein), die auch eine gewisse Bedeutung als bactericid wirkende Mittel haben, sind bezüglich der Vinylgruppe hydriert. Zwischen den natürlichen Chinaalkaloiden befinden sich auch Alkaloide, die anstatt der Vinyl- eine Äthylgruppe enthalten, wie z. B. das Dihydrochinin.

In Anbetracht dieser Tatsachen war es für uns von einem gewissen Interesse, jene Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine bromatometrische Bestimmung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide möglich ist.

Dieses erschien umso wichtiger, als ein leicht ausführbares Verfahren nicht nur die direkte Bestimmung der wichtigsten Chinaalkaloide, wie des Chinins und Chinidins, auch in Gegenwart der nicht oder schwer bromierbaren Bestandteile zusammengesetzter Arzneimittel ermöglicht, sondern auch eine quantitative Reinheitsprüfung der in den Arzneibüchern offizinellen Chinin- und Chinidinsalze gestattet.

R. C. Vetter[1]) erwähnt in seiner Abhandlung: „Probleme der Chininaufbereitung", daß die Chininsalze im Handel immer hydrochininhaltig sind. Unsere Versuche (siehe Tabelle II, S. 26) bestätigen vollauf diese Behauptung. Wir können noch hinzufügen, daß nicht nur die Chininsalze, sondern auch die von uns untersuchten Chinidin-, Cinchonin- und Cinchonidinpräparate nicht bromierbare Bestandteile, und zwar wahrscheinlich Hydroverbindungen enthielten. Da nach R. C. Vetter[2]) bei den heutigen Reinigungsverfahren nur Hydrochinin und Cinchonidin in den Handelssalzen von Chinin als Verunreinigungen vorkommen, deren Verhältnis aber trotz der üblichen Kerner-Weller[3])-Probe ganz verschieden sein kann, ist eine leicht ausführbare quantitative Bestimmung der Vinyl- bzw. Hydroverbindungen unserer Auffassung nach erwünscht. Wir können uns nämlich, was den Reinheitsgrad des Chinins angeht, der Meinung Vetters[4]), daß die diesbezügliche Anforderung mancher Arzneibücher übertrieben ist, nicht ganz anschließen, da die Untersuchungen von Giemsa[5]) sich nur auf die Malariawirkung des Hydrochinins beziehen. Das Chinin wird aber nicht nur in Malariafällen, sondern, wenn auch seltener, ebenso wie das Chinidin auch in Fällen von Arhythmien usw. arzneilich verwendet.

An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, daß ein Verfahren zur Bestimmung von Hydrochinin in Rohchininen von R. C. Vetter und E. Hoffmann[6]) angegeben wird, dem die leichte Oxydierbarkeit der

[1]) Neuere Probleme der Chininaufbereitung. Festschrift E. C. Barell (Generaldirektor der Firma Hoffmann-La Roche & Co., A.G., Basel), S. 541 (1936). — [2]) a. a. O. — [3]) G. Kerner und A. Weller, Arch. der Pharm. 225, 712 (1887). — [4]) a. a. O. — [5]) Dr. Manfred Oesterlin, Chemotherapie, S. 237 (1939). — [6]) a. a. O.

Vinylgruppe zur Carboxylgruppe durch Permanganat zugrunde gelegt wird. Nach dieser Behandlung kann die Hydrochininbase aus ammoniakalischer Lösung ausgeäthert werden. Die Methode von H. Thron und W. Dirscherl[1]) wurde auf der leichten Anlagerungsfähigkeit von Quecksilberacetat an die Vinylgruppe aufgebaut.

Unsere ersten Versuche lehrten uns, daß ein Bestimmungsverfahren mit einem bekannten Überschuß an Kaliumbromat in Gegenwart von Kaliumbromid und Salzsäure nicht zum Ziel führen kann. Unter diesen Verhältnissen wird nicht nur die Vinylgruppe durch Addition bromiert, sondern es entstehen, bedingt durch die Einwirkungsdauer, in verschiedenem Maße bromierte Verbindungen. Wir haben nun versucht, die die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide in stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von KBr mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung direkt zu titrieren. Als Indikators bedienten wir uns einer alkoholischen 0,2%igen Lösung des salzsauren p-Äthoxychrysoidins [E. Schulek und P. Rózsa[2])].

In einem Erlenmeyer-Kolben von 100 *ccm* Inhalt wird die Untersuchungssubstanz, die 0,1 bis 0,2 *g* Chininbasis entspricht, in 10 *ccm* Wasser gelöst, und zwar nötigenfalls mit Hilfe von wenig Salzsäure. In der mit 20 *ccm* 20%iger Salzsäure versetzten Flüssigkeit löst man etwa 1 *g* Kaliumbromid, gibt einen Tropfen Indikatorlösung (0,2 *g* salzsaures p-Äthoxychrysoidin, in 100 *ccm* 96%igem Alkohol gelöst) zu und titriert behutsam mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung, bis die zwiebelrote Farbe der Lösung in Farblos umschlägt[3]). Beim langsamen Titrieren kommt es manchmal vor, daß die Farbe der Lösung verblaßt. In solchen Fällen wird ein weiterer Tropfen Indikator zu der Lösung gegeben. Man überzeugt sich von der Richtigkeit des Titrierens in der Weise, daß man in dieser austitrierten Lösung nach Zugabe von etwa 50 *ccm* Wasser etwa 0,20 *g* KJ auflöst. Das etwa ausgeschiedene Jod wird in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurückgemessen. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung wird dann von dem Verbrauch an $KBrO_3$-Lösung in Abzug gebracht. Man kann auch so vorgehen, daß man die Alkaloidlösung ohne Verwendung des Indikators mit $KBrO_3$ auf Gelb titriert und den Überschuß der Titrierflüssigkeit, wie oben beschrieben, jodometrisch zurückmißt. Das Äquivalentgewicht der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide ist die Hälfte des Molgewichtes. Somit zeigt 1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung 16,216 *mg* wasserfreie Chinin- und Chinidinbase, 14,715 *mg* Cinchonin- und Cinchonidinbase, endlich 15,515 *mg* wasserfreie Cupreinbase an.

Als Ausgangsmaterial zu unseren Versuchen diente ein Chininsulfat

---

[1]) Ann. der Chem. **515**, 252 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **115**, 185 (1939). — [3]) Der in der Einfallstelle der Bromatlösung entstehende Niederschlag von gelblicher Farbe verschwindet sofort beim Umschwenken.

mit 2 Mol Krystallwasser. Das Präparat erwies sich nach dem obigen Verfahren als 99,57%ig, auf Grund der Bestimmung der Schwefelsäure-Komponenten als 100,3%ig, auf Grund des Krystallwassergehaltes als 100,5%ig. Um ein reines Chininpräparat zu erhalten, haben wir aus unserem Chininsulfat die Chininbase hergestellt, die, in reinem Alkohol gelöst, in viel Wasser gegossen wurde. Die ausfallende Chininbase wurde nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Die so erhaltene Chininbase erwies sich nach der bromatometrischen Methode als 99,69%ig. Auch der Bromgehalt des auf die beschriebene Weise bromierten Chinins ist bestimmt worden. Das Reaktionsgemisch wurde nach der Bromierung mit NaOH alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Dibromchinin wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels getrocknet und sein Bromgehalt bestimmt. Gefunden wurden 32,57%[1]) Brom anstatt 33,02%.

Die Resultate der mit unserer gereinigten Chininbase ausgeführten Versuche sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Untersuchte Substanz	Einwage *mg*	Verbrauchte 0,1 $KBrO_3$-Lösung *ccm*	Gefunden *mg*	Gefunden % der Einwage
Chininbase				
I	73,3	4,51	73,12	99,75
„	163,3	10,03	162,61	99,58
Chininbase				
II	16,213	1,01	16,375	101,00
„	16,213	1,00	16,213	100,00
„	81,065	4,98	80,74	99,60
„	81,065	4,99	80,90	99,80
„	162,13	9,94	161,16	99,40
„	162,13	9,95	161,32	99,50
„	324,26	19,84	321,66	99,20
„	324,26	19,82	321,34	99,10
Chininsulfat				
mit 2 H_2O*)	187,2	9,54	186,68	99,72
„	118,6	6,04	118,19	99,66
„	157,0	7,97	155,96	99,34

*) Äquivalentgewicht des Chininsulfats mit 2 H_2O
$= (C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 . 2H_2O : 4 = 195{,}68.$

[1]) Dem tatsächlichen Chiningehalt entsprechend korrigierter Wert!

Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich ist, liefert das bromatometrische Verfahren sehr zuverlässige Werte.

Mit dem neuen Verfahren haben wir nun eine Reihe von Chinaalkaloiden bzw. deren Salze untersucht, die aus dem Handel bezogen wurden und die Vinylgruppe enthalten. Das dabei verwendete Verfahren war dasselbe, das eingangs erörtert wurde. Vergleichshalber haben wir aber auch die Säurekomponente der Alkaloidsalze und ebenso den Krystallwassergehalt mittels Trocknens bei 120° C bestimmt und aus diesen Daten den Prozentgehalt, bezogen auf das wasserfreie Alkaloidsalz, berechnet. Zur Bestimmung der Säurekomponente lösten wir in einem Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt den etwa 0,3 *g* betragenden, genau gewogenen Anteil des Alkaloidsalzes in etwa 60 *ccm* ausgekochtem Wasser von etwa 60°, gaben 10 *ccm* Chloroform hinzu und titrierten mit carbonatfreier 0,1 n-Natronlauge unter gelegentlichem Umschütteln in Gegenwart von Phenolphthalein, bis die wäßrige Phase beständig rosafarbig erschien.

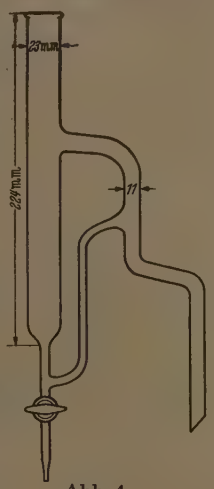


Abb. 1.

Unter den untersuchten Substanzen waren auch zwei Muster von Gesamtbasen einer Chinarinde, die aus einer einheimischen pharmazeutischen Fabrik stammten.

Eine Chinarinde wurde auch von uns auf ihren Gesamtalkaloidgehalt geprüft. Zu diesem Zwecke wurde die Chinarinde fein gepulvert. 10 *g* Pulver wurden mit 50 *ccm* 1%iger Salzsäure digeriert, dann wurde getrocknet. Die so vorbereitete Rinde wurde mit einem Kalkbrei (aus 5 *g* gebranntem Kalk durch Löschen hergestellt) innigst vermischt und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Die feingepulverte Masse extrahierten wir in einem Perforator (Abb. 1) mit Chloroform, bis ein durch den Glashahn des Perforators abgelassener Anteil des Chloroforms, eingedunstet und mit wenig salzsaurem Wasser aufgenommen, mit KJ enthaltender Jodlösung keine Alkaloidreaktion mehr gab. (Gegen Ende der Extraktion wird der Glashahn durch Ablassen und Wiederaufgießen von wenig Chloroform ausgespült. Die passenden Extraktionshülsen bereitet man sich vorteilhaft selbst aus Filterpapier.) Den Chloroformauszug dunstet man ein und trocknet ihn. Den Trockenrückstand nimmt man mit wenig Salzsäure auf, spült die Lösung in einen Scheidetrichter, macht sie mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sie mit Chloroform aus. Der Auszug wird nach dem Abdestillieren bzw. Verdunsten des Chloroforms bei 120° getrocknet und hierauf gewogen. Der Trockenrückstand wird in einem bekannten Überschuß von 0,1 n-Salzsäure gelöst.

Tabelle II.

Lauf. Nr.	Untersuchte Substanz. Formel. Molgewicht.	Gehalt an wasserfreiem Alkaloidsalz % berechnet	% gefunden	Prozentgeh. des wasserfreien Salzes, gefunden durch die Bestimmung der Säurekomponente	Einwage mg	entsprech. mg wasserfreiem Salz	Verbraucht 0.1 n-$KBrO_3$-Lösung ccm	Gefunden wasserfreies Alkaloidsalz mg	% der Einwage (wasserfreies Salz)
1	Chinin. sulfuric. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ — 782,73 —	95,40	95,86	100,4	187,2	179,45	9,54	178,09	99,24
2	,,	95,40	95,51	101,4	113,6	108,50	5,75	107,34	98,93
3	,,	95,40	95,12	100.46	130,2	123,85	6,07	113,31	91,49
4	,,	95,40	95,07	98,02	176,8	168,08	8,73	162,96	96,95
5	,,	95.40	96,05	99,48	248,6	238,78	11,71	218,59	91,54
6	,,	95,40	86,33	100,09	285,7	246,64	13,31	248,46	100,74
7	,,	95,40	95,13	100,86	236,7	225,18	11,26	210,19	93,34
8	Chinin. hydrochloric. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O$ — 396,81 —	90,92	94,20	99,37	135,2	127,36	6,99	126,09	99,01
9	,,	90,92	93,58	100,02	157,6	147,48	7,64	137,82	93,45
10	,,	90,92	93,85	104,15	153,3	143,87	7,05	127,18	88,40
11	,,	90,92	93,67	100,13	267,1	250,19	13,21	238,30	95,25
12	,,	90,92	93,98	100,04	115,9	108,92	5,78	104,27	95,73
13	,,	90,92	93,11	110,81	202,7	188,73	10,00	180,39	95,58
14	Chinin. hydrobrom. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HBr + H_2O$ — 423,55 —	95,74	95,38	101,3	128,6	122,66	5,98	121,26	98,86
15	Chinin. valerianic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2 + H_2O$ — 444,43 —	95,95	—	—	148,1	142,11	6,66	141,96	99,93
16	Chinin. phenylcinchoninic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_5C_9H_5NCOOH$ — 573,49 —	Chininbase 56,38	—	—	178,1	—	5,95	Chininbase 96,49	54,18

17	Chinin. phenylcinchoninic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_5C_9H_5NCOOH$ — 573,49 —	Chininbase 56,38	—	—	95,8	—	3,06	Chininbase 49,62	51,80
18*	Chinin. salicylic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_6O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ — 471,40 —	Chininbase 68,80%	Chininbase gravimetr. 69,53	—	214,6	Chininbase 149,2	8,96	Chininbase 145,29	97,38
19*	Chinin. phenolsulfonic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_4OHSO_3H$ — 498,45 —	Chininbase 65,06	Chininbase gravimetr. 74,95	—	272,3	Chininbase 204,1	11,62	Chininbase 188,43	92,32
20	Chinin. carbonic. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2CO_3 + H_2O$ — 404,35 —	95,54	100	—	158,6	158,6	9,15	Chininbase 148,38	93,55
21	Chinin. aethylocarbonic. $C_{20}H_{23}ON_2 . OOCOH_5C_2$ — 396,36 —	Chininbase 81,82	97,79	Alkalimetr. 99,94	142,6	139,59	6,92	Chininbase 137,14	98,25
22	Chinin. basic. $C_{20}H_{24}N_2O_2$ — 324,31 —	Chininbase 100	100	—	163,3	163,3	10,04	Chininbase 162,81	99,70
23	Gesamtalkaloide der Chinarinde, als Chininbase	—	100	Alkalimetr. 110,2	158,8	158,8	9,31	Chininbase 150,97	95,07
24	,,	—	100	Alkalimetr. 105,5	160,6	160,6	9,39	Chininbase 152,27	94,81
25	Chinarinde.	—	Chininbase gravimetr. 3,202	Alkalimetr. 3,408	10 *g* Rinde 320,2 *mg*	—	17,52	Chininbase 2,841	2,841
26	Chinidin. sulfuric. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 H_2SO_4 + 2 H_2O$ — 782,73 —	95,40	96,70	100,64	205,6	198,81	8,30	154,94	77,93
27	Chinidin. hydrochloric. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$ — 378,79 —	95,24	95,59	98,66	202,0	193,07	8,63	155,68	80,64
28	Chinidin. basicum $C_{20}H_{24}N_2O_2$ — 324,31 —	—	92,50	—	193,2	178,72	8,60	Chinidinbase 139,46	78,03

* 18. Gesamtalkaloidgehalt: 69,53% (theoretisch 68,80%), davon Vinylgruppe enthaltende Base 97,38%, also 67,71%.
19. Gesamtalkaloidgehalt: 74,95% (theoretisch 65,06%), davon Vinylgruppe enthaltende Base 92,32%, also 69,20%.

Fortsetzung von Tabelle II.

Lauf. Nr.	Untersuchte Substanz. Formel. Molgewicht.	Gehalt an wasserfreiem Alkaloidsalz % berechnet	gefunden	Prozentgeh. des wasserfreien Salzes, gefunden durch die Bestimmung der Säurekomponente	Einwage mg	entsprech. mg wasserfreiem Salz	Verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung ccm	Gefunden wasserfreies Alkaloidsalz mg	% der Einwage (wasserfreies Salz)
								Chinidinbase	
29	Chinidin. basicum $C_{20}H_{24}N_2O_2$ — 324,31 —	—	99,76	—	208,7	208,20	10,13	164,27	78,90
30	Cinchonin. sulfuric. $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ — 722,69 —	95,02	95,33	98,81	205,2	195,63	9,59	164,63	84,15
31	Cinchonin. hydrochloric. $C_{19}H_{22}N_2O . HCl$ — 330,76 —	100	95,27	94,53	204,2	194,54	9,75	161,25	82,89
32*	,,	100	95,16	—	210,5	200,32	10,09	166,83	83,30
								Cinchoninbase	
33	Cinchonin. basicum $C_{19}H_{22}N_2O$ — 294,29 —	Cinchoninbase 100	100	—	172,4	172,4	10,11	148,77	86,29
34	Cinchonidin. sulfuric. $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ — 740,71 —	92,70	90,00	97,78	182,9	164,61	9,17	157,43	95,63
35*	,,	92,70	91,49	107,57	201,3	184,16	10,13	173,89	94,43
36*	,,	92,70	91,50	—	251,8	230,39	12,61	216,46	93,96
								Cinchonidinbase	
37	Cinchonidin. basicum $C_{19}H_{22}N_2O$ — 294,29 —	Cinchonidinbase 100	100	—	123,3	123,3	8,00	117,72	95,47

* 32. Gesamtalkaloidgehalt: 84,36% (theoretisch 88,98%), davon Vinylgruppe enthaltende Base 82,81%, also 69,86%.
35. Gesamtalkaloidgehalt: 74,45% (theoretisch 79,46%), davon Vinylgruppe enthaltende Base 95,18%, also 70,88%.
36. Gesamtalkaloidgehalt: 76,89% (theoretisch 79,46%), davon Vinylgruppe enthaltende Base 95,86%, also 73,71%.

Der Überschuß an Salzsäure wird in Gegenwart von Methylrot als Indikator bestimmt. Die so bestimmten Gesamtalkaloide werden nochmals isoliert und auch auf die eingangs beschriebene Weise bromatometrisch bestimmt.

Alle diese Versuche sind in der Tabelle II (S. 26/28) zusammengefaßt worden.

Es ist überraschend, daß nicht nur das Chinin und die Chininsalze, sondern auch das Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin beträchtliche Mengen nicht bromierbare (Hydro-)Verbindungen enthielten. Dagegen betrug der Bromatverbrauch (0,1 n-Lösung) der Dihydrocupreinderivate Eucupin (Isoamylhydrocuprein) und Vuzin (Isooctylhydrocuprein) bei einer Einwage von 0,300 *g* nur 0,12 bzw. 0,17 *ccm*, was kaum die Fehlergrenze der bromatometrischen Bestimmung übersteigt. Aber auch diese Menge Brom konnte jodometrisch zurückgemessen werden. Da die Methoden der Chininaufbereitung uns in Einzelheiten nicht bekannt sind, müssen wir uns vorläufig mit der Registrierung der Befunde begnügen, ohne eine Erklärung der Resultate geben zu können. Besonders interessant sind die Angaben (Tabelle II, S. 27, Nr. 23 bis 25) über die Gesamtalkaloide, aus denen deutlich hervorgeht, daß die Gesamtalkaloidbestimmung der Chinarinden auf alkalimetrischem Wege in allen Fällen (mit 5 bis 10%) zu hohe Werte liefert.

Außer diesen Versuchen wurden zahlreiche direkte bromatometrische Chininbestimmungen in Gegenwart von Carbamid, Urethan (in Chinin-Carbamid und Chinin-Urethan-Injektionen), Pentamethylentetrazol (in Cardiazol-Chinin-Bohnen), Pyridincarbonsäurediäthylamid (Coramin), Milchsäure, Phenylchinolincarbonsäure usw. im Laufe der Arzneispezialitätenkontrolle mit sehr gutem Erfolg ausgeführt.

Auf Grund der ausgeführten Versuche kann das beschriebene bromatometrische Verfahren als eine wertvolle Methode der Arzneimittelprüfung empfohlen werden.

Die Bestimmung von Nickelsalzen mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss.

Von

Paul Csokán.

Mitteilung aus dem Allgemeinen und Anorganischen Chemischen Institut der Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn).

[Eingegangen am 10. Oktober 1940.]

Die Lichtbrechung der verschiedenen Lösungen hängt bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur und bei Anwendung monochromatischen Lichtes von bestimmter Wellenlänge von der Konzentration ab; infolgedessen kann man mit einem geeigneten optischen Instrument aus

der Messung von Brechungsindices die Gewichtsprozent- oder die Molarkonzentration leicht ermitteln. Ein solches geeignetes Instrument ist das Eintauchrefraktometer von Zeiss, das in der Praxis von chemisch-technischen Laboratorien, Betrieben usw. mit großem Erfolg schon lange benutzt wird. B. Wagner und seine Mitarbeiter [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8[1])] und andere (9, 10) haben den Zusammenhang zwischen der Refraktion und der Konzentration zahlreicher Stoffe am ausführlichsten untersucht. Die Ergebnisse sind in dem bekannten Buch „Wagners Tabellen zum Eintauchrefraktometer" zusammengestellt. Ich möchte im folgenden die dort angegebenen Meßergebnisse durch die Refraktometrie von Nickelchlorid- und Nickelnitratlösungen ergänzen.

Durchführung der Methode.

Die Messung mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss ist auf die Beobachtung der Grenzlinie der Totalreflexion gegründet. Hinsichtlich der theoretischen Grundlagen der Methode und der ausführlichen Beschreibung des Instruments weise ich auf die Gebrauchsanweisung für das Refraktometer von der Firma Zeiss hin (11).

Die Refraktionswerte wurden nur mit dem Prisma I gemessen; dieses ist aber für die Messung höherer Konzentrationen nicht geeignet. In solchen Fällen pflegt man die zu untersuchende Lösung in entsprechendem Maße zu verdünnen.

Es wurde die erforderliche Menge der getrockneten reinen Substanz (Mercks Präparat) abgewogen und in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Es ist vorteilhaft, zuerst konzentriertere Lösungen herzustellen, aus denen man bestimmte Mengen mit sorgfältig gereinigten und geeichten Pipetten auf die gewünschten Volumina verdünnt. Die Verdünnungen wurden nach der Methode von B. Wagner (8) in den Verhältnissen 10:100, 15:100, 20:100, 25:100 usw. bis 95:100 bereitet. Die Konzentration der so erhaltenen Lösungen wurde elektroanalytisch und gewichtsanalytisch wiederholt nachgeprüft.

Die Refraktionswerte der hergestellten Lösungen wurden bei 17,5° C gemessen. Es ist empfehlenswert, die Messungen mehrmals zu wiederholen und den Mittelwert der Ablesungen zu nehmen. Die erhaltenen Refraktionswerte wurden als Funktionen der Konzentrationen graphisch abgebildet. Bei niedrigem Prozentgehalt von Salzen bekommt man eine gleichmäßig verlaufende Kurve, die fast eine Gerade ist, bei höherem Prozentgehalt erhält man aber nach rechts oder links mehr oder weniger abweichende Kurventeile. Die Refraktionswerte wurden zwischen den angegebenen Fixpunkten durch graphische Interpolation und auch durch Berechnung nachgeprüft.

Zur Aufstellung der Umrechnungstabellen für die Temperaturen 0—30° C bereitet man Lösungen von bestimmten Konzentrationen und

[1]) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung S. 37.

prüft sie bei 17,5° C sorgfältig auf ihren Prozentgehalt. Man stellt dann einen Thermostaten auf die gewünschte Temperatur ein und mißt die Refraktionswerte bei 0°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30° C nacheinander aus. Die erhaltenen, auf Millimeterpapier aufgetragenen Werte geben eine mehr oder weniger gewölbte Kurve (Abb. 2 und 3), aus der die Refraktionswerte der untersuchten Lösung für eine beliebige Temperatur abgelesen werden können. Die Differenzen der bei 17,5° C und bei verschiedenen

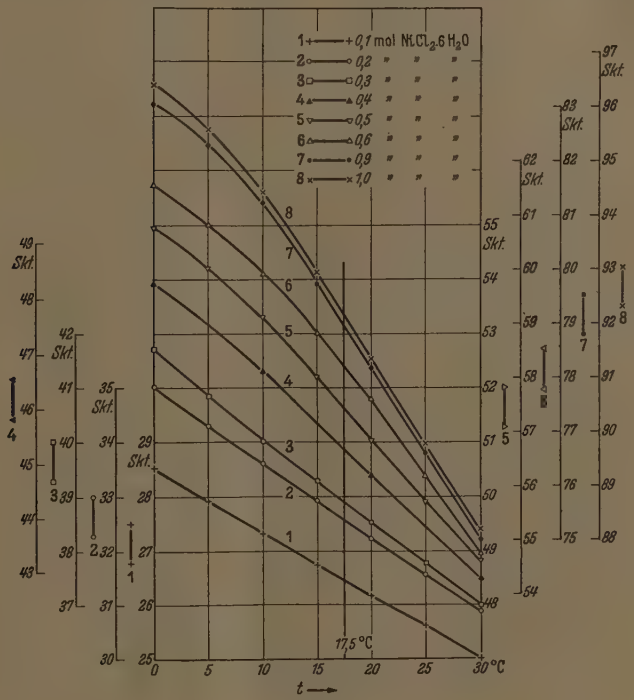


Abb. 2.

Untersuchungstemperaturen gemessenen Refraktionswerte ergeben die Anzahl der Skalenteile, also die Korrektion, die zu den Ablesungsergebnissen zugezählt oder von ihnen abgezogen werden muß.

Nach B. Wagner (8) dehnt sich jede für eine bestimmte Konzentration ermittelte Korrektionsgröße über den halben Abstand der Refraktion von der nächst höheren und der nächst niederen gemessenen Konzentration fast gleichmäßig aus. Auf Grund dessen wurde die ganze Skala in einzelne Bereiche eingeteilt, in denen die Korrektionsgröße konstant

ist. Der auf diese Vereinfachung zurückzuführende Fehler beträgt meist nur 0,05—0,1%, ist also für die Praxis zu vernachlässigen. Für ganz exakte Untersuchungen gibt B. Wagner eine Methode mit genauerer Interpolation (8) an.

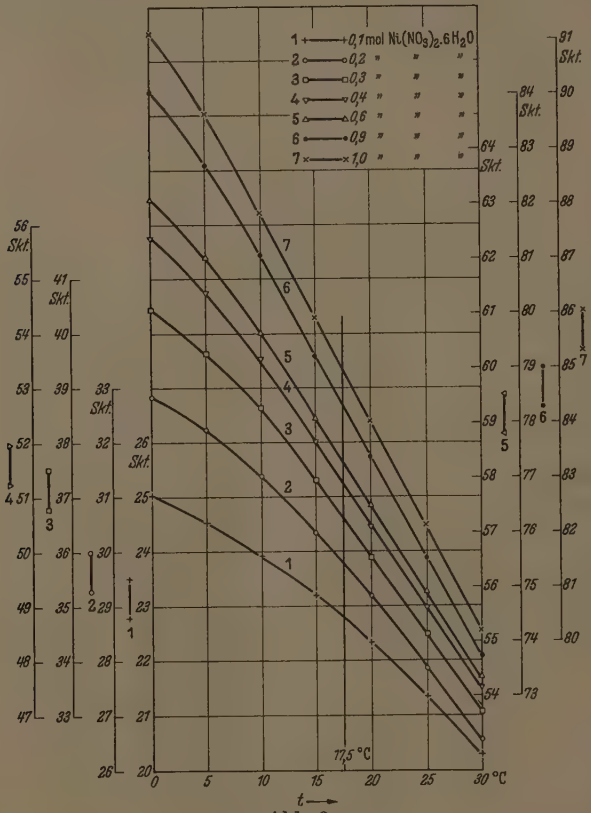


Abb. 3.

Versuchsergebnisse.

Es wurde die Refraktion von 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2 m-Lösungen von $NiCl_2 . 6H_2O$ und $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ bei der Normaltemperatur 17,5° C gemessen und deren Korrektionsgröße für die Temperaturen zwischen 0—30° errechnet.

Die numerischen Meßdaten wurden in den Tabellen I—IV (S. 33—36) wiedergegeben. Die Abhängigkeit der Skalenteile von der Temperatur für dieselbe Konzentration wurde in den graphischen Abbildungen 2 und 3

Tabelle I.
Nickelchlorid.
a) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht mit 6 Mol. H_2O.
b) %-G. = Prozentgehalt an wasserfreiem Mol.-Gewicht.
c) Mol.-K. = Mol.-Konzentration an $NiCl_2 . 6 H_2O$.

Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c	Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c
15	0,00	0,00	0,000	61	15,35	8,40	0,645
16	0,10	0,08	0,005	62	15,70	8,58	0,660
17	0,45	0,25	0,020	63	16,00	8,72	0,675
18	0,70	0,40	0,030	64	16,45	9,00	0,690
19	1,00	0,55	0,040	65	16,80	9,18	0,705
20	1,41	0,78	0,058	66	17,20	9,40	0,720
21	1,75	0,95	0,075	67	17,40	9,55	0,730
22	2,12	1,16	0,090	68	17,75	9,70	0,745
23	2,50	1,38	0,105	69	18,10	9,90	0,760
24	2,85	1,55	0,120	70	18,45	10,08	0,775
25	3,21	1,76	0,135	71	18,85	10,30	0,790
26	3,55	1,95	0,150	72	19,15	10,45	0,805
27	3,85	2,10	0,162	73	19,50	10,68	0,820
28	4,20	2,30	0,176	74	19,75	10,80	0,730
29	4,55	2,50	0,180	75	20,25	11,10	0,850
30	4,90	2,70	0,205	76	20,70	11,32	0,870
31	5,25	2,85	0,220	77	21,05	11,50	0,885
32	5,45	3,00	0,230	78	21,41	11,70	0,900
33	5,85	3,20	0,245	79	21,88	11,90	0,915
34	6,20	3,40	0,260	80	22,15	12,10	0,930
35	6,55	3,58	0,275	81	22,50	12,31	0,945
36	6,90	3,78	0,290	82	22,76	12,49	0,955
37	7,25	3,98	0,305	83	23,25	12,70	0,975
38	7,60	4,15	0,320	84	23,50	12,90	0,985
39	7,90	4,35	0,330	85	23,95	13,10	1,005
40	8,25	4,55	0,345	86	24,20	13,22	1,015
41	8,60	4,70	0,360	87	24,55	13,42	1,030
42	8,90	4,88	0,375	88	24,90	13,60	1,045
43	9,25	5,05	0,390	89	25,15	13,75	1,055
44	9,60	5,22	0,405	90	25,52	13,95	1,070
45	9,90	5,42	0,420	91	26,01	14,20	1,088
46	10,25	5,60	0,430	92	26,35	14,40	1,105
47	10,60	5,80	0,445	93	26,60	14,55	1,115
48	10,90	5,98	0,460	94	27,00	14,75	1,130
49	11,25	6,18	0,475	95	27,30	14,92	1,145
50	11,60	6,32	0,490	96	27,72	15,12	1,160
51	11,90	6,50	0,505	97	28,08	15,35	1,175
52	12,25	6,68	0,515	98	28,50	15,60	1,190
53	12,60	6,88	0,530	99	28,84	15,75	1,205
54	12,90	7,05	0,540	100	29,16	15,94	1,220
55	13,25	7,25	0,560	101	29,53	16,12	1,235
56	13,65	7,42	0,575	102	29,86	16,30	1,250
57	14,05	7,65	0,590	103	30,25	16,55	1,265
58	14,35	7,85	0,605	104	30,60	16,70	1,280
59	14,80	8,10	0,620	105	30,85	16,84	1,295
60	15,00	8,20	0,630	106	31,30	17,10	1,310

Bemerkung zu den Temperaturumrechnungstabellen (Tabelle II, IV): Die zwischen 17,5° C und 30° ermittelten Skalenteildifferenzen sind zu den bei der Beobachtungstemperatur abgelesenen Skalenteilen hinzuzuzählen, die von 17,5° C abwärts liegenden von den abgelesenen Skalenteilen abzuziehen.

Umrechnungstabelle: Tabelle II.
Nickelchlorid ($NiCl_2.6H_2O$).

Temp. °C	Meßbereich							
	15–25	26–33	34–47	48–58	59–69	70–85	86–100	101–106
	Skalenteildifferenzen							
30	+1,50	+1,70	+1,90	+2,80	+3,45	+3,90	+3,95	+4,20
29	1,30	1,55	1,75	2,60	3,15	3,60	3,60	3,85
28	1,20	1,40	1,60	2,40	2,85	3,30	3,35	3,60
27	1,10	1,30	1,45	2,20	2,60	3,00	3,00	3,30
26	0,95	1,15	1,30	1,90	2,30	2,65	2,70	3,05
25	+0,80	+1,00	+1,15	+1,70	+2,00	+2,35	+2,35	+2,65
24	0,70	0,90	1,00	1,45	1,70	2,00	2,05	2,30
23	0,60	0,75	0,85	1,25	1,45	1,70	1,75	2,00
22	0,50	0,60	0,70	1,00	1,15	1,45	1,45	1,70
21	0,40	0,50	0,55	0,80	0,95	1,10	1,25	1,40
20	+0,30	+0,35	+0,40	+0,60	+0,60	+0,75	+0,80	+1,10
19	0,20	0,20	0,20	0,35	0,40	0,50	0,50	0,75
18	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15	0,25
17,5	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**
17	−0,10	−0,10	−0,10	−0,10	−0,15	−0,15	−0,15	−0,25
16	0,20	0,20	0,20	0,35	0,40	0,50	0,50	0,75
15	−0,30	−0,35	−0,40	−0,60	−0,65	−0,80	−0,80	−1,10
14	0,40	0,50	0,55	0,80	0,85	1,10	1,15	1,40
13	0,50	0,60	0,70	1,10	1,10	1,40	1,45	1,75
12	0,60	0,75	0,85	1,30	1,30	1,70	1,75	2,05
11	0,70	0,90	1,00	1,50	1,50	1,95	2,00	2,30
10	−0,85	−1,00	−1,15	−1,70	−1,70	−2,25	−2,25	−2,50
9	1,00	1,15	1,30	1,90	1,90	2,50	2,55	2,80
8	1,10	1,30	1,45	2,05	2,10	2,70	2,75	3,05
7	1,20	1,45	1,60	2,25	2,25	2,95	3,00	3,30
6	1,35	1,60	1,75	2,45	2,40	3,15	3,20	3,55
5	−1,45	−1,70	−1,95	−2,60	−2,60	−3,35	−3,45	−3,70
4	1,60	1,85	2,10	2,75	2,75	3,55	3,60	3,90
3	1,70	2,00	2,25	2,90	2,90	3,75	3,80	4,10
2	1,80	2,15	2,45	3,05	3,05	3,90	3,95	4,30
1	1,95	2,30	2,60	3,20	3,20	4,00	4,10	4,60
0	−2,05	−2,45	−2,75	−3,35	−3,35	−4,10	−4,20	−4,90

dargestellt. Um Raum zu sparen, sind die Ordinaten und dementsprechend auch die Kurven der einzelnen Temperaturen vertikal längs der Achsen verschoben. Die Nummern der einzelnen Kurven sind auch neben den Koordinatenachsen in entsprechender Weise aufgezeichnet. Ich habe der größeren Übersichtlichkeit wegen einige Kurven weggelassen.

Tabelle III.
Nickelnitrat.

a) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht mit 6 Mol. H_2O.
b) %-G. = Prozentgehalt an wasserfreiem Mol.-Gewicht.
c) Mol.-K. = Konzentration von $Ni(NO_3)_2 . 6 H_2O$.

Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c	Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c
15	0,00	0,00	0,000	61	18,50	11,65	0,640
16	0,05	0,04	0,002	62	19,05	12,05	0,656
17	0,15	0,10	0,004	63	19,45	12,30	0,670
18	0,30	0,20	0,006	64	19,86	12,52	0,685
19	0,42	0,28	0,015	65	20,30	12,80	0,700
20	0,78	0,48	0,026	66	20,70	13,08	0,715
21	1,15	0,73	0,040	67	21,15	13,35	0,730
22	1,43	0,93	0,050	68	21,60	13,60	0,745
23	1,78	1,12	0,062	69	21,95	13,83	0,758
24	2,22	1,42	0,078	70	22,32	14,08	0,770
25	2,60	1,63	0,090	71	22,75	14,32	0,785
26	3,08	1,94	0,105	72	23,20	14,62	0,800
27	3,50	2,22	0,120	73	23,65	14,92	0,815
28	3,80	2,40	0,130	74	24,05	15,15	0,830
29	4,20	2,65	0,145	75	24,50	15,42	0,845
30	4,65	2,95	0,160	76	25,00	15,72	0,860
31	5,00	3,16	0,172	77	25,35	15,95	0,873
32	5,50	3,48	0,190	78	25,75	16,20	0,887
33	5,95	3,78	0,205	79	26,15	16,45	0,900
34	6,40	4,05	0,220	80	26,45	16,62	0,910
35	6,90	4,38	0,238	81	26,70	16,80	0,920
36	7,30	4,62	0,252	82	27,00	17,00	0,930
37	7,80	4,91	0,270	83	27,30	17,18	0,940
38	8,20	5,20	0,282	84	27,60	17,37	0,950
39	8,70	5,50	0,300	85	27,90	17,47	0,958
40	9,15	5,78	0,315	86	28,10	17,69	0,964
41	9,60	6,08	0,330	87	28,35	17,85	0,974
42	10,08	6,38	0,348	88	28,62	18,03	0,980
43	10,56	6,65	0,362	89	28,80	18,15	0,988
44	11,00	6,95	0,378	90	28,90	18,22	0,992
45	11,44	7,23	0,392	91	29,00	18,27	0,998
46	11,92	7,52	0,410	92	29,15	18,35	1,005
47	12,40	7,80	0,425	93	29,30	18,45	1,010
48	12,80	8,08	0,440	94	29,50	18,58	1,015
49	13,25	8,35	0,455	95	29,62	18,65	1,020
50	13,68	8,61	0,470	96	29,85	18,78	
51	14,35	9,05	0,485	97	30,10	18,95	
52	14,65	9,25	0,505	98	30,30	19,10	
53	15,10	9,55	0,520	99	30,55	19,25	
54	15,50	9,78	0,535	100	30,80	19,40	
55	15,95	10,00	0,550	101	30,95	19,55	
56	16,40	10,32	0,565	102	31,15	19,62	
57	16,82	10,60	0,580	103	31,40	19,80	
58	17,25	10,85	0,595	104	31,60	19,92	
59	17,85	11,21	0,615	105	31,80	20,05	
60	18,20	11,45	0,628	106	32,00	20,20	

Umrechnungstabelle: Tabelle IV.
Nickelnitrat [$Ni(NO_3)_2 . 6 H_2O$].

Temp.	Meßbereich							
° C	15—23	24—32	33—45	46—55	56—69	70—82	83—99	100—106
	Skalenteildifferenzen							
30	+2,40	+3,30	+3,50	+3,90	+3,95	+4,50	+4,75	+5,05
29	2,20	3,00	3,20	+3,55	3,65	4,15	4,35	4,75
28	2,00	2,70	2,90	3,25	3,35	3,80	3,95	4,35
27	1,85	2,45	2,65	2,90	3,00	3,40	3,55	4,00
26	1,65	2,20	2,35	2,60	2,70	3,05	3,20	3,65
25	+1,45	+1,90	+2,10	+2,30	+2,35	+2,70	+2,80	+3,20
24	1,25	1,65	1,80	2,00	2,05	2,35	2,40	2,85
23	1,05	1,40	1,50	1,70	1,75	2,00	2,05	2,45
22	0,85	1,15	1,25	1,40	1,40	1,60	1,70	2,15
21	0,65	0,90	0,95	1,10	1,10	1,30	1,35	1,75
20	+0,45	+0,60	+0,70	+0,70	+0,75	+0,90	+1,00	+1,40
19	0,25	0,30	0,45	0,45	0,45	0,55	0,60	0,95
18	0,05	0,10	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,30
17,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	−0,05	−0,10	−0,15	−0,20	−0,20	−0,20	−0,20	−0,30
16	0,15	0,30	0,45	0,45	0,50	0,60	0,60	0,95
15	−0,45	−0,60	−0,70	−0,70	−0,85	−0,90	−0,95	−1,40
14	0,60	0,80	1,00	1,00	1,15	1,30	1,40	1,70
13	0,70	1,00	1,30	1,30	1,50	1,60	1,75	2,15
12	0,85	1,20	1,55	1,55	1,80	2,00	2,10	2,45
11	1,00	1,40	1,80	1,85	2,10	2,40	2,50	2,90
10	−1,20	−1,60	−2,05	−2,15	−2,40	−2,80	−2,90	−3,15
9	1,30	1,75	2,25	2,40	2,70	3,15	3,25	3,60
8	1,40	1,95	2,45	2,65	3,00	3,55	3,60	4,05
7	1,60	2,10	2,65	2,90	3,30	3,90	4,00	4,40
6	1,70	2,25	2,85	3,10	3,55	4,15	4,25	4,75
5	−1,80	−2,40	−3,05	−3,30	−3,80	−4,45	−4,65	−5,05
4	1,90	2,55	3,25	3,55	4,00	4,75	5,00	5,45
3	2,00	2,70	3,40	3,70	4,20	5,05	5,30	5,70
2	2,10	2,80	3,55	3,90	4,40	5,30	5,60	6,00
1	2,20	2,90	3,70	4,10	4,60	5,55	5,90	6,35
0	−2,30	−3,00	−3,85	−4,30	−4,80	−5,75	−6,10	−6,80

In den Tabellen habe ich nicht nur den Prozentgehalt der Salze mit und ohne Krystallwasser, sondern auch die Molarität der Lösungen angegeben, außerdem werden die Temperaturkorrektionen nicht nur für 10—30° C — wie von B. Wagner — sondern auch für 0—10° C errechnet. Die Änderung der Refraktion ist in der Nähe von 0° C noch stärker als

zwischen 10° und 30° C, die Kurve weicht also von der Geraden noch ausgeprägter ab.

Ich habe als Selbstkontrolle meiner Arbeitsmethode die Refraktion der wäßrigen Nickelsulfatlösung gemessen und deren Temperaturumrechnungstabelle zusammengestellt. Nickelsulfat hat auch B. Wagner untersucht. Meine Meßergebnisse stehen mit den von B. Wagner mitgeteilten im besten Einklang. Um Wiederholungen zu vermeiden, sind die Resultate der von mir ermittelten Refraktometrie des Nickelsulfats hier nicht besprochen.

Die bei den Messungen vorkommenden Abweichungen der einzelnen Ablesungen betragen höchstens $\pm$ 0,1 Skalenteil. Da die Genauigkeitsgrenze des Instruments bis $\pm$ 0,1 Skalenteil reicht, entspricht der mittlere Fehler für 0,1 Skalenteil einer Prozentdifferenz von 0,01—0,1. Diese Fehlergrenze ist für die Praxis in den meisten Fällen genügend.

Eine weitere Fehlerquelle ist außer der Unempfindlichkeit des Refraktometers die Abweichung der Konzentration sowie der gewünschten Temperatur. Diese ist aber durch gewissenhafte Arbeit und durch wiederholte Nachprüfungen zu vermeiden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Refraktion von wäßrigen Nickelchlorid- und Nickelnitratlösungen gemessen und auf Grund der Refraktion der Prozentgehalt der Lösungen angegeben. Es wurden die Temperaturkorrektionswerte für 0—30° C errechnet und endlich die Fehlerquellen der Messungen besprochen.

Ich habe diese Arbeit in dem Allgemeinen und Anorganischen Chemischen Institut der Franz Joseph-Universität Szeged ausgeführt. Prof. A. v. Kiss danke ich wärmstens für das Überlassen der Mittel und der Präparate seines Institutes und für sein reges Interesse an dieser Arbeit. Ich bemerke noch, daß Z. Osztényi ebenfalls einen Teil dieser Arbeit im hiesigen Institut durchgeführt hat. Seine Meßdaten stimmen mit den meinigen gut überein.

Szeged (Ungarn), September 1940.

Literatur.

1. B. Wagner, Dissertation, Jena 1903.
2. H. Matthes und B. Wagner, Arch. der Pharm. **241**, 241 (1903).
3. B. Wagner, A. Rinck und F. Schultze, Chem. Ztg. **30**, 1181 (1906).
4. H. Matthes, diese Ztschrft. **43**, 73 (1904).
5. H. Matthes, Chem. Ztg. **30**, 101 (1906).
6. B. Wagner und F. Schultze, diese Ztschrft. **46**, 508 (1907).
7. B. Wagner, Chem. Ztg. **44**, 681 (1920).

8. B. Wagner und S. Rothenfusser, Tabellen zum Eintauchrefraktometer, 2. Aufl. (1928).

9. M. de Crinis, Ztschrft. f. physiol. Chem. **110**, 254 (1920); vgl. diese Ztschrft. **73**, 33 (1928).

10. A. Mazzucchelli und Angelina Vercillo, Gazz. chim. ital. **55**, 498 (1925); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 312 (1926).

11. Gebrauchsanweisung für das Zeiss-Eintauchrefraktometer, 10. Aufl., Verlag von C. Zeiss, Jena.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

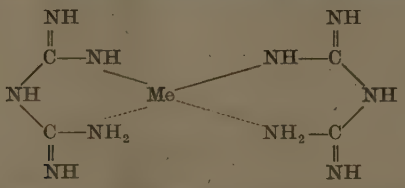
Von

O. Fuchs.

Reagenzien. Über die Verwendung des Hexanitrodiphenylaminnatriums als mikrochemisches Reagens berichtet M. Ja. Schapiro[1]). Im Widerspruch mit der Ansicht von O. G. Scheinziss[2]) bildet das Reagens nur Salze mit Kalium, Rubidium, Caesium, Thallium, Blei und QuecksilberII. Mit Beryllium und Zirkon reagiert jedoch nur das reine Hexanitrodiphenylamin.

Innere Komplexverbindungen von QuecksilberII, KupferII und NickelII mit Oxalsäurediamiddioxim hat R. Chatterjee[3]) näher untersucht. Sie entsprechen sämtlich der Formel $MeII(C_2H_5N_4O_2)_2$. Die Löslichkeit des Nickelsalzes ist so gering, daß man es zur quantitativen Bestimmung von Nickelmengen bis zu 10 *mg* verwenden kann.

Über Reaktionen des Biguanids, des Äthylen- und o-Phenylenguanids berichten J. V. Dubský, A. Langer und M. Strnad[4]). In alkalischer Lösung liefern KupferII- und NickelII-Ionen mit Biguanid innere Komplexsalze der Zusammensetzung:

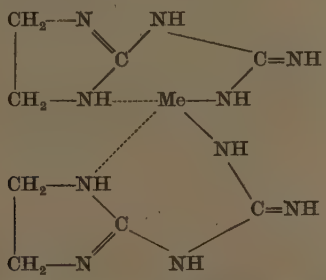


worin Me = Cu oder Ni ist. Während das Kupfersalz ziegelrot gefärbt ist, hat die entsprechende Nickelverbindung eine gelbe Farbe.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 790 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1009 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 197 (1937). — [3]) Sci. and Cult. **3**, 443 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2310 (1938). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 103 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1945 (1938).

Weiterhin bilden Kupfer und Nickel mit Äthylenbiguanid hexacyclische Salze von der Struktur:



Hierin ist die Kupferverbindung rosafarben, das Nickelsalz orangegelb.

Im Gegensatz hierzu liefert o-Phenylenbiguanid vorwiegend amorphe Salze. Sein Silbersalz ist gelblich, das QuecksilberII-salz schmutzig-rosa, das KupferII-salz grüngelb, die Wismutverbindung rot, das AntimonIII-salz rosa und das Zinksalz braungelb gefärbt. Gegen Essigsäure ist nur die AntimonIII-verbindung beständig, während sie in überschüssigem AntimonIII-chlorid löslich ist.

Über weitere ausführliche Versuche, besonders über die präparative Darstellung anderer Salze, gibt die Originalarbeit erschöpfend Auskunft.

Über die Salze des Mercaptobenzimidazols mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe berichtet M. Kuras[1]). Unter gewissen Bedingungen ist es möglich, diese Metalle mit dem neuen Reagens quantitativ aus ihren Lösungen auszufällen. Bemerkenswert ist das in Mineralsäure unlösliche Wismutsalz, das mit drei Molen Säure als Solvat krystallisiert: $(C_7H_5N_2S)_3Bi$. Weiterhin fällt auch Blei vollständig aus als $C_7H_5N_2SPbOH$. Aus ammoniakalischer Lösung bilden sich die Kupfer- und Cadmiumsalze von der Zusammensetzung $C_7H_5N_2SCuOH$ und $C_7H_5N_2SCdOH \cdot NH_3$. Bei Überschuß an Mercaptobenzimidazol ist das erstere auch in Mineralsäuren unlöslich, aber in Alkohol löslich.

In einer weiteren Versuchsreihe[2]) gibt der Verfasser die Bedingungen an, unter denen die Ausfällung der erwähnten Schwermetallsalze völlig quantitativ verläuft und sich zur Gewichtsanalyse eignet. In diesem Falle wird die Kupferverbindung aus neutraler Lösung mit einer 1%igen Auflösung des Mercaptobenzimidazols in 50%igem Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag nach Filtrieren und Auswaschen zu Kupferoxyd verglüht. Das Cadmiumsalz wird aus einer Lösung gefällt, die in 100 *ccm* 10 *ccm* verdünntes Ammoniak enthält. Der Niederschlag, der die oben erwähnte Zusammensetzung besitzt, wird vorsichtig getrocknet und gewogen. Im Gegensatz hierzu wird eine neutrale oder schwach saure

[1]) Chem. Obzor **14**, 49 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4814 (1939). — [2]) Chem. Obzor **14**, 51 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4814 (1939).

Bleisalzlösung nach Zugabe alkoholischer Mercaptobenzimidazol-Lösung mit 2—3 *ccm* konz. Ammoniak ausgefällt und ebenso wie das Cadmiumsalz zur Wägung gebracht. Beachtenswert ist, daß anwesende Alkali- und Erdalkalisalze die Bestimmungen nicht beeinträchtigen.

Über β-Isatoxim als Fällungsreagens für gewisse Metalle berichten V. Hovorka und V. Sykora[1]). Zur Anwendung gelangt eine 1%ige Lösung des Reagenses in 50%igem Alkohol. Die Metall-Lösungen sind mit Natriumacetat zu puffern und vor Ausführung der Fällung zu erhitzen. Über die erzielten Nachweise gibt Tab. I Auskunft.

Tabelle I.

Metall bzw. Kation	Niederschlag	Bemerkungen
$Ag^{\cdot}$	rot	—
$Pb^{\cdot\cdot}$ . . .	gelb	Löslich in kaltem Wasser.
Hg	orangegelb	Nur quantitativ in Abwesenheit von CN'.
$Cu^{\cdot\cdot}$ . . .	olivgrün	Löslich in NH_4OH oder CH_3COOH.
$Cu^{\cdot}$ . . .	orangerot, amorph.	—
Tl	—	Lösliches Komplexsalz.
$Co^{\cdot\cdot}$ . . .	bräunlichgelb	—
$Ni^{\cdot\cdot}$. . . .	grüngelb	—
$Fe^{\cdot\cdot}$ . . .	grün	—
$UO_2^{\cdot\cdot}$. . .	hellgelb	Fast quantitativ.

Über die Verwendung von Acridin-Komplexverbindungen in der Mikroanalyse berichtet A. Langer[2]). Acridin ($C_{13}H_9N$) bildet mit vielen Schwermetallsalzen, besonders mit den Rhodaniden, Einlagerungsverbindungen von charakteristischem Aussehen (siehe Tab. II), während die Metallhalogenwasserstoffsalze in Mineralsäuren schwerlöslich sind. Von den letzteren seien hervorgehoben: $(BiJ_4)HC_{13}H_9N+H_2O$ (ziegelrot); $(CdJ_4)H_2(C_{13}H_9N)_2+3\,H_2O$ (gelb); HgJ_2, HJ, $C_{13}H_9N$; $CdBr_2$, $HBr,C_{13}H_9N$ (gelb); $BiBr(OH)_2C_{13}H_9N$; $HgCl_2$, HCl, $C_{13}H_9N$ (gelb) und $(BiCl_4)HC_{13}H_9N$ (gelb).

Mit folgenden Anionen bildet das Acridin schwerlösliche Salze: CrO_4'' und Cr_2O_7'' (gelb), $Fe(CN)_6'''$ (gelb), $Fe(CN)_6''''$ (grau) und SO_3'' (nach einiger Zeit orangegelb). Jedoch werden diese Nachweise durch die gelbe Eigenfarbe der angewendeten Acridinlösungen gestört; ferner sind auch größere Konzentrationen an Wasserstoff-, Hydroxyl- und anderen Ionen sehr hinderlich.

Ergänzend zu obigen Ausführungen bemerkt Langer[3]), daß Kupfer mit Acridin das dunkelbraune Salz $CuSCN\,.\,C_{13}H_9N\,.\,HSCN$ bildet, wenn man 0,01 *m*-KupferII-chloridlösung, Ammoniumrhodanid- und Acridin-

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 83 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1821 (1938). — [2]) Mikrochemie **25**, 71 (1938). — [3]) Chem. Listy Vedu Prumysl **32**, 66 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 360 (1938).

chlorhydrat-Lösung im Raumverhältnis 1:4:2 mischt. Bei Zugabe von 0,02 m-Ammoniumrhodanid- und 0,01 m-KupferII-chlorid-Lösung zu einer Auflösung von Acridin in warmem Wasser entsteht jedoch das kaffeebraune Salz $(CuSCN \cdot HSCN)_2(C_{13}H_9N)_3$. Verwendet man jedoch eine alkoholische 0,01 m-Acridinlösung, fügt 0,005 m-KupferII-chlorid- und schließlich 0,02 m-Ammoniumrhodanid-Lösung zu, so bildet sich das rotbraune Rhodanid $(CuSCN)_2HSCN(C_{13}H_9N)_2$.

Tabelle II.

Formel	Mikroskopisches Bild	Erfassungsgrenze	Empfindlichkeit
$[Hg(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$ . .	Gelbe, grießige Krystalle, an deren Rändern sich unregelmäßig geformte Nadeln bilden, die mit Kügelchen umgeben sind	0,5 γ Hg	1:20000
$[Bi(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3 + 6\,H_2O$	Orangegelbe, rhombische Plättchen von gestrecktem Aussehen. Im polarisierten Licht Auslöschung parallel oder im kleinen Winkel gegen die Kanten . . .	2 γ Bi	1:1000
$[Cu(SCN)_2]HC_{13}H_9N$ (?) . .	Zuerst lichtbraun und staubförmig; dann dünne, dunkel gefärbte Nadeln	5 γ Cu	1:400
$[Cd(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$ . .	Lange, haarfeine, gelbe Nadeln in fächerförmiger Anordnung. Im polarisierten Licht Auslöschung parallel zu den Kanten	10 γ Cd	1:200
$[Co(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$ . .	Grünblaue Nadeln in sternartiger Anordnung	—	—
$[Fe^{III}(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3$.	Dunkelrote bis schwarze Prismen (mono- oder triklin)	—	—
$[Zn(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$ . .	Zuerst nicht ausgeprägte, später feine, bipyramidale, kanariengelbe Nadeln	0,01 γ Zn	1:100000
$[UO_2(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2 + 4\,H_2O$	Sehr kleine Kügelchen, die an den Rändern krytallisiert erscheinen	2 γ $UO_2^{\cdot\cdot}$	1:1000

Das grasgrüne Kobaltsalz $Co(SCN)_2 \cdot (HSCN \cdot C_{13}H_9N)_2 + 3\,H_2O$ entsteht bei Zugabe von Ammoniumrhodanid- und Acridinchlorhydrat-Lösung zu einer wäßrigen KobaltII-chloridlösung im Verhältnis 4:2:1;

verwendet man statt der letzteren Zinksulfatlösung, so scheidet sich das braungelbe Zinksalz $Zn(SCN)_2(HSCN \cdot C_{13}H_9N)_2$ aus.

Versetzt man weiterhin 0,01 m-Nickelchloridlösung mit Ammoniak im Überschuß, fügt 0,06 m-Ammoniumrhodanid- und alkoholische 0,06 m-Orthotoluidinlösung zu, so entsteht das blaue Salz:

$$Ni(SCN)_2(NH_3)_2(C_6H_4CH_3NH_2)_2 + 2\,H_2O;$$

diese Verbindung läßt sich aus ammoniakhaltigem Alkohol gut auskrystallisieren.

Über den Gebrauch ammoniakalischer Silberlösungen zur mikroskopischen Identifizierung einiger Anionen berichtet G. Denigès[1]). Löst sich ein Silbersalz in verdünntem Ammoniak, so erhält man es beim Abdampfen des Ammoniaks in Form feiner Krystalle zurück. Besonders gut gelingt die Auflösung in Ammoniumhydroxyd, wenn man die Silberverbindung vorher frisch ausgefällt hat.

Ein bekanntes Beispiel stellt das Silberchlorid dar, das man in wenig Ammoniumhydroxyd auflösen kann, wobei man die Lösung dann in dünner Schicht mit einem Glasstab schnell verrührt; in kurzer Zeit bildet sich das krystalline Silberchlorid. Eine andere Art der Ausführung beruht darauf, daß man 1 Tropfen Silbertriamminchlorid-Lösung auf einen Objektträger aufsetzt; auch hier bilden sich fast augenblicklich, besonders am Rande der Flüssigkeit, Kryställchen des Silberchlorids. Die kurze Zeit bis zur Krystallisation begründet der Verfasser damit, daß durch das Aufsetzen des Tropfens eine Störung der Oberflächenspannung, aber nicht eine rasche Verdampfung des Ammoniaks einsetzt. Eine besondere Anwendung findet diese Reaktion auf den Chlornachweis im Blutserum.

Für die Auffindung von Chromat- und Phosphat-Ionen sowie für Methylarsinsäure (ion methylarsinique) benötigt man eine eben ammoniakalische Lösung von Silberoxyd. Die doppelte Konzentration an Ammoniak beanspruchen Phosphit-, Arsenit-, Molybdat-Ionen und das Atoxyl, während Chlor-Ionen der 4fachen und Brom-Ionen sogar der 12fachen Menge Ammoniak bedürfen.

Das in Ammoniak bei kurzer Einwirkung gänzlich unlösliche Silber-EisenII-cyanid erhält man durch Fällung mit stark ammoniakalischer Silbernitratlösung ohne weiteres in krystallisiertem Zustande.

Ein besonderes Interesse bietet die Erkennung organischer, vor allem flüchtiger Säuren. Zum Nachweis freier Essigsäure setzt man 1 Tropfen ammoniakalischer Sibernitratlösung den Essigsäuredämpfen aus. Bei 150—200facher Vergrößerung beobachtet man die Krystalle des Silberacetats als lanzenähnliche Gebilde, von denen je zwei an einem Ende zusammengewachsen erscheinen. Ameisensaures Silber dagegen ergibt große Rhomben oder bisweilen kleine, buntschillernde Krystalle. Liegen flüchtige organische Säuren als Anionen in ihren Salzen vor, so wird man sie am besten mit konz. Schwefelsäure in Freiheit setzen, um die Dämpfe der freien Säuren zu erzeugen.

Im Falle nichtflüchtiger, organischer Säuren läßt man diese auf einem Objektträger vorsichtig in die ammoniakalische Silbernitratlösung

[1]) Mikrochemie 25, 1 (1938).

diffundieren. Hat man ferner eine sehr verdünnte Lösung organischer Anionen zur Verfügung, so sättigt man sie mit Ammoniakgas und engt sie anschließend vorsichtig ein, bevor man den Nachweis in obiger Form ausführt.

Über den mikroskopischen Nachweis einiger Anionen mit Nitropentamminkobalt III-chlorid oder Xanthokobalt III-chlorid berichten W. A. Hynes und L. K. Yanowski[1]). Nach einer kurzen Beschreibung der Darstellung des Reagenses von der Formel: $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ benutzen die Verfasser eine gesättigte wäßrige Lösung, um die in Tab. III angeführten Anionen einwandfrei nachzuweisen. Auf die sehr guten Photographien der mikroskopischen Bilder in der Originalarbeit sei besonders hingewiesen.

Tabelle III.

Anion	Mikroskopisches Bild	Erfassungsgrenze
CrO_4'', 1%ige Lösung (16,7 *g* K_2CrO_4/l)	Unmittelbar sehr kleine Klumpen, die Eiskrystallen ähneln . . .	2 γ
HF_2'. 1%ige Lösung (20 *g* KHF_2/l)	Unmittelbar hexagonale Plättchen	20 γ
S_2O_6'', 1%ige Lösung (15,1 *g* $Na_2S_2O_6 . 2\,H_2O/l$) .	Nach 7 Min. lange Nadeln . . .	200 γ
S_2O_3'', 1%ige Lösung (22 *g* $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O/l$) .	Nach 6 Min. federartig angeordnete Nadeln	200 γ
$(PO_4, 12\,MoO_3)'''$, 1%ige Lsg. (10,4 *g* $Na_3PO_4 . 12\,MoO_3/l$)	Unmittelbar dendritische Krystalle nach Auflegen eines Deckglases (cover slip)	20 γ
C_2O_4'', 1%ige Lösung (15,2 *g* $Na_2C_2O_4/l$)	Unmittelbar Stäbchen	40 γ
$C_4H_4O_6''$, 1%ige Lösung freier Weinsäure	Unmittelbar längliche Prismen .	20 γ

Die Reagenslösung hinterläßt beim Eindampfen kleine, orangegelbe Prismen; von gleicher Farbe sind die mit den erwähnten Anionen sich bildenden Salze.

Nichtcharakteristische Fällungen entstehen mit den folgenden Ionogenen: Silicowolframsäure, Sulfosalicylsäure, Alkalipersulfat, -monohydrogenphosphat, -pyrophosphat, -orthovanadat, -molybdat, -jodid, -silicofluorid, -nitrat, -kobalt III-hexanitrit, sowie Alkalinitroprussid, -borotartrat und -acetat.

Niederschläge, die selbst innerhalb 10 Min. nicht krystallinisch werden, erhält man mit: Phosphormolybdänsäure und -wolframsäure, Dipikrylamin, Alkalisulfit, -tellurat, -metaphosphat, -pyroantimonat,

[1]) Mikrochemie 25, 57 (1938).

-metavanadat, -molybdat, -wolframat, -phosphorwolframat, -bicarbonat, -bijodat, -metasilicat, -permanganat und -eisenII-cyanid.

Keine Reaktionen werden beobachtet mit: Bor-, Oxal-, Citronen-, Ameisen-, Bernstein-, Äpfel-, Malon-, Benzoe-, Salicyl-, Naphthion-, Sulfanilsäure und Harnsäure, sowie mit Alkalidichromat, -sulfat, -bisulfat, -bisulfit, -selenat, -selenit, -hypophosphit, -arsenit, -arsenat, -metaborat, -tetraborat, -carbonat, -fluorid, -chlorat, -perchlorat, -bromid, -bromat, -jodat, -azid, -rhodanid, -eisenIII-cyanid, wie auch mit Alkalinitrit, -formiat, -tartrat, -bitartrat, -citrat, -succinat, -benzoat und -salicylat.

Über den mikroskopischen Nachweis einiger Anionen mit Nitritopentamminkobalt III-chlorid oder Isoxanthokobalt III-chlorid berichten L. K. Yanowski und W. A. Hynes[1]). Nach eingehender Beschreibung der Darstellung und Handhabung des sehr unbeständigen Reagenses von der Formel:

$$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$$

benutzen die Verfasser eine stündlich herzustellende, gesättigte, wäßrige Lösung, um die in Tab. IV angeführten Anionen mit Hilfe des Mikroskops nachzuweisen. Die sehr guten Photographien der mikroskopischen Bilder sind in der Originalarbeit einzusehen.

Tabelle IV.

Anion	Mikroskopisches Bild	Erfassungsgrenze
CrO_4'', 1%ige Lösung (16,7 g K_2CrO_4/l)	Unmittelbar sehr kleine Prismen von gelber Farbe	2 γ
S_2O_6'', 1%ige Lösung (15,1 g $Na_2S_2O_6 . 2H_2O/l$) .	Nach 8 Min. kurze Nadeln . .	200 γ
S_2O_3'', 1%ige Lösung (22 g $Na_2S_2O_3 . 5H_2O/l$) .	Nach 7 Min. Krystalle, die sehr langsam wachsen	200 γ
ClO_4', 1%ige Lösung (14 g $KClO_4/l$)	Nach 2 Min. grobe Krystalle .	200 γ
$H_2Sb_2O_7''$, 0,1%ige Lösung (1,2 g $K_2H_2Sb_2O_7/l$) . . .	Unmittelbar kleine, runde Körper	20 γ
C_2O_4'', 1%ige Lösung (15,2 g $Na_2C_2O_4/l$)	Nach 2 Min. Büschel dünner Stäbchen	20 γ

Die Reagenslösung hinterläßt beim Eindampfen kleine, schmale Rhomboeder; die mit den erwähnten Anionen entstehenden Komplexsalze sind lachsfarben; ausgenommen ist das Chromat, dessen Farbe gelb ist.

Nichtcharakteristische Fällungen entstehen mit den folgenden Ionogenen: Naphthionsäure, Alkalisulfat, -tellurat, -jodid, -bijodat, -silicofluorid, -nitrat und -xanthat (-xanthogenat).

[1]) Mikrochemie 25, 61 (1938).

Niederschläge, die selbst innerhalb 10 Min. nicht krystallinisch werden, erhält man mit: Phosphormolybdänsäure, -wolframsäure, Silicowolframsäure, Dipikrylamin, Alkalidichromat, -sulfit, -tellurit, -pyrophosphat, -metaphosphat, -orthoarsenit, -orthovanadat, -metavanadat, -molybdat, -wolframat, -phosphormolybdat, -phosphorwolframat, -metasilicat, -bifluorid, -permanganat, -eisenII-cyanid sowie mit Alkalitartrat und -benzoat.

Keine Reaktionen werden beobachtet mit: Bor-, Oxal-, Ameisen-, Wein-, Citronen-, Äpfel-, Malon-, Bernstein-, Benzoe-, Salicyl-, Naphthion-, Sulfanil- und Harnsäure sowie mit Alkalibisulfat, -persulfat, -selenat, -selenit, -monohydrogenphosphat, -hypophosphit, -orthoarsenat, -molybdat, -metaborat, -tetraborat, -fluorid, -jodat, -azid, -rhodanid, -eisenIII-cyanid, sowie mit: Alkalinitroprussid, -nitrit, -kobaltIII-hexanitrit, wie auch mit Alkalibicarbonat, -formiat, -acetat, -tartrat, -citrat, -salicylat und -sulfosalicylat.

Über die Wiedergewinnung einiger wichtiger Laboratoriumsreagenzien berichtet P. Dickens[1]). Bekanntlich gelangen bei der Phosphorbestimmung als Ammoniumphosphormolybdat größere Mengen Molybdän ins Filtrat dieses Niederschlages. Zur Rückgewinnung des Molybdäns schlägt der Verfasser vor, es mit Phosphorsäure vorsichtig auszufällen und das Ammoniumphosphormolybdat nach dem Auswaschen durch Dekantieren zu trocknen. Nach Auflösung der gelben Komplexverbindung in Ammoniumhydroxyd wird das Phosphat-Ion mit Magnesiamixtur niedergeschlagen und das Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Hierbei erreicht die Ausbeute an reinem Ammoniummolybdat 60—70%. Ein unreineres Präparat erhält man durch sofortiges Einengen des ursprünglichen, stark molybdänhaltigen Filtrates.

Silberlösungen werden am bequemsten mit Salzsäure versetzt, um vorhandenes Silber als Chlorid auszufällen. Nach Dekantieren übergießt man den Niederschlag mit Salzsäure (1:1) und reduziert ihn unter Rühren mit Zinkstreifen. Das entstandene Rohsilber wird mit Wasser so lange gewaschen, bis Zink-Ionen durch Ammoniumsulfid nicht mehr nachweisbar sind. Anschließend wird es entweder mit Salpetersäure (1:1) wieder zu Höllensteinlösung aufbereitet oder im hessischen Tiegel zum Regulus erschmolzen. Die Schmelze ist zweckmäßig durch Eingießen in Wasser abzuschrecken.

Zur Gewinnung des Silbers aus Fixierbädern empfiehlt sich die Fällung als Sulfid mit Hilfe von Ammoniak und Ammoniumsulfid. Nach Absitzen über Nacht wird der Niederschlag im hessischen Tiegel mit wenig wasserfreiem Borax bei 950° C zu einem Regulus erschmolzen; nach dem Erkalten wird dieser mit heißem Wasser gewaschen. Es ist aber auch möglich, das ausgefällte Silbersulfid mit Salzsäure (D 1,19) und Perhydrol zu oxydieren; beim Verdünnen fällt Silberchlorid aus, das man durch Auflösen in Ammoniumhydroxyd und durch Filtrieren von weiteren Ver-

[1]) Stahl u. Eisen 58, 1403 (1938).

unreinigungen befreit. Das klare Filtrat wird mit Salzsäure wieder angesäuert und das Silberchlorid mit Zink und Schwefelsäure zu Silber reduziert.

Quecksilber- und zinnhaltige Lösungen werden in der Weise aufbereitet, daß man auf je 10 *l* 8 *g* grobes Schwefeleisen einwirken läßt. Hierbei gehen Quecksilber und Zinn in Sulfide über, deren Aufarbeitung keine Schwierigkeiten bereitet. Das Quecksilbersulfid wird, wie es in der Gasanalyse seit langem üblich ist, auf reines Quecksilber verarbeitet.

Besonders wichtig ist die Rückgewinnung des Jods aus Rückständen. Hier empfiehlt es sich, Flüssigkeiten zunächst unter Zugabe von Kalilauge einzudampfen und das Jod nach Zugabe von Schwefelsäure und Kaliumdichromat mit überhitztem Wasserdampf in eine wassergekühlte Vorlage zu destillieren. Anschließend wird es durch sehr langes Trocknen über Calciumchlorid und durch Sublimation gereinigt.

Nach einem anderen Vorschlag wird der alkalische Eindampfrückstand mit Schwefelsäure angesäuert und durch ein Trichterrohr mit Natriumnitritlösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach Filtration wie oben endgültig gereinigt.

Die Firma Carl Schleicher & Schüll Co.[1]) stellt ein Reagenspapier her, das weitgehend mit Wachs oder Harz imprägniert ist. Da bestimmte Stellen des Papiers nicht durchtränkt sind, so kann nur an diesen eine wäßrige Flüssigkeit auslaufen.

Ein neuartiges Reagenspapier zur schnellen Bestimmung des p_H-Wertes wird von G. Kloz[2]) beschrieben. Das Papier ist mit einer gemeinsamen Lösung verschiedenfarbiger Indikatoren durchtränkt, die jedoch die Eigenschaft haben, von gewissen, für jeden Indikator charakteristischen Titrierexponenten ab sämtlich in Gelb umzuschlagen. Da das Papier einfarbig, also mit gelber Farbe, in den Handel kommt, so ist neben der Indikatorimprägnierung noch ein Streifen für die auf gewisse p_H-Bereiche ansprechenden Vergleichsfarben obiger Indikatoren angebracht. Eine geeignete Indikatorskala bilden Bromphenolblau, Bromkresolgrün, Bromthymolblau, Phenolrot und Thymolblau. Ein bestimmter p_H-Wert wird dadurch gefunden, daß das Papier beim Eintauchen in die betreffende Flüssigkeit eine charakteristische Färbung annimmt, die einer der Vergleichsfarben entspricht. O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner.

Die Bestimmung von Spuren von Arsen durch elektrolytische Reduktion zu Arsenwasserstoff haben H. Griffon und J. Thuret[3]) eingehend geprüft. Sie haben das Verfahren von J. Hefti[4]) untersucht, das im

[1]) A. P. 2 129 754, übertragen von H. Yagoda; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1216 (1939). — [2]) D. R. P. 663 478; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3434 (1938). — [3]) Bull. soc. chim. de France, [5] 5, 1129 (1938). — [4]) Inaugural-Dissertation, Zürich 1907; siehe auch F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II, S. 172 (1923).

wesentlichen darin besteht, daß man das Arsen einer schwefelsauren ArsenIII-Lösung elektrolytisch zu Arsenwasserstoff reduziert; der gebildete, gereinigte Arsenwasserstoff wird sodann über Papierstreifen geleitet, die mit Sublimatlösung getränkt sind, wobei auf diesen je nach der Menge an Arsen mehr oder minder lange, gelbbraune Flecken gebildet werden. Diese werden mit Kaliumjodidlösung verstärkt und fixiert[1]) und schließlich mit einer Vergleichsreihe von Farbflecken, die mit bekannten Arsenmengen nach dem gleichen Verfahren erhalten wurden, verglichen.

Die von den Verfassern angegebene Arbeitsvorschrift gliedert sich in drei Hauptabschnitte: 1. Die Reduktion von fünfwertigem Arsen zu dreiwertigem für den Fall, daß die Probelösung fünfwertiges Arsen enthält. 2. Die elektrolytische Reduktion zu Arsenwasserstoff und die Erzeugung der Farbflecke. 3. Die Entwicklung und Auswertung der Farbflecke.

1. Abschnitt. Die Probelösung soll ein Volumen von nicht mehr als 60 *ccm* besitzen. Sie darf nicht mehr als 0,1 *mg* Arsen enthalten und soll mit mindestens 4 *ccm* reiner Schwefelsäure (für forensische Zwecke; maximal zulässiger Gehalt an Arsen 0,02 *mg* in 1 *kg*) angesäuert sein. Diese Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit 0,5 *ccm* einer salzsauren 75%igen ZinnII-chloridlösung versetzt und während 15 bis 20 Sek. zum Sieden erhitzt. Hierauf kühlt man ab und verdünnt auf etwa 75 *ccm*.

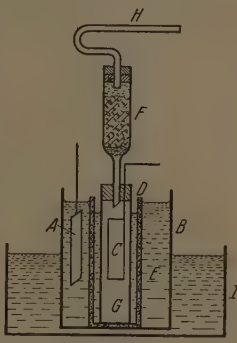


Abb. 4.

2. Abschnitt. Die zur Elektrolyse verwendete Apparatur ist in Abb. 4 dargestellt. In das Glasgefäß B (etwa 300 *ccm* Inhalt) wird der poröse Tonzylinder D (etwa 75 *ccm* Inhalt; Höhe 100 *mm*, Durchmesser 40 *mm*) gestellt. Der Tonzylinder ist gefüllt mit der Probelösung, während der Raum zwischen Zylinder und dem Glasgefäß B mit 2,5%iger Schwefelsäure als Elektrolyt beschickt wird. Die Anode A, die außerhalb des Tonzylinders in den Elektrolyten eintaucht, besteht aus einem Blatt Platin von den Abmessungen $25 \times 62{,}5 \times 0{,}5$ *mm*, das an einem zylindrischen Stiel von 2 *mm* Dicke und 60 *mm* Länge befestigt ist. Als Kathode dient das zylindrische Rohr C, das aus Blei gefertigt ist; seine Höhe beträgt 45 *mm*, sein äußerer Durchmesser 25 *mm*; es wird aus 1 *mm* dickem Bleiblech durch Einrollen hergestellt. Der Stiel der Kathode ist 60 *mm* lang und 3 *mm* stark. Die Kathode selbst ist umgeben von der Glasröhre G, deren unterer Rand wellenförmig verläuft, während sie oben mit einem durchbohrten Gummistopfen gasdicht abgeschlossen werden kann. Auf der Glasröhre G ist mittels des erwähnten Stopfens der gläserne Aufsatz F befestigt. Dessen weiter Teil ist etwa 70 *mm* lang und 20 *mm* weit und ist

[1]) J. Cribier, Journ. pharm. Chim. **24**, 241 (1921); vgl. diese Ztschrft. **65**, 461 (1924/25).

mit Bleiacetatpapier beschickt, das sich zwischen zwei Pfropfen aus Glaswolle befindet. Am oberen Ende ist der Aufsatz mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, auf dem noch das gebogene Glasröhrchen H befestigt ist. Dieses besitzt einen Innendurchmesser von 3 *mm*; in seinen horizontalen Teil wird der Sublimatstreifen gelegt.

Das oben erwähnte, hauptsächlich zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem entwickelten Gasgemisch dienende Bleiacetatpapier wird wie folgt bereitet: Streifen aus Filtrierpapier von etwa 5 *mm* Breite werden ziehharmonikaartig gefaltet und in den weiten Teil des Aufsatzes F geschoben; dann tränkt man die Papierstreifen mit 1 bis 2 *ccm* einer 2%igen Bleiacetatlösung.

Die Herstellung der Sublimatstreifen muß sehr sorgfältig, und zwar genau nach folgender Vorschrift vorgenommen werden: Man nimmt Papier (Marke Canson), wie es zur Ausführung von Tuschzeichnungen Verwendung findet, und schneidet daraus Blätter vom Format 15 × 18 *cm*. Auf jedem dieser Blätter, jedoch nur auf einer Seite, zieht man dann quer über die ganze Breite etwa 1 *cm* von den beiden Rändern mit Bleistift je zwei Striche. Hierauf legt man das einzelne Blatt für etwa 1 Stde. in eine 5%ige Lösung von Sublimat in 75grädigem Alkohol. Hierbei ist darauf zu achten, daß keine Luftbläschen auf der Papieroberfläche anhaften bleiben (mit dem Finger entfernen!). Man nimmt das Blatt heraus und hängt es in einem verdunkelten Raum 2—3 Stdn. zum Trocknen auf. Das trockene Blatt wird dann der Länge nach in Streifen von 3 *mm* Breite zerschnitten. Schließlich wird noch jeder der erhaltenen Streifen in der Mitte geteilt, so daß man 100 Streifen vom Format 90 × 3 *mm* erhält, die alle auf einer Seite durch einen Bleistiftstrich gekennzeichnet sind. Die Bleistiftmarke bietet die Möglichkeit, alle Streifen, einschließlich derjenigen, die zur Herstellung der Vergleichsreihe dienen, auf der gleichen Seite zu benutzen. Die Sublimatstreifen werden in einem Glasgefäß, in dem sich einige Kubikzentimeter Wasser befinden, an verdunkeltem Ort aufbewahrt. Jedesmal, wenn neues Sublimatpapier hergestellt werden muß, ist es notwendig, eine neue Vergleichsreihe von Farbstreifen aufzunehmen.

Die Probelösung bzw. die mit ZinnII-chlorid behandelte Lösung wird in das poröse Tongefäß D gebracht. Dabei spült man mit so viel Wasser nach, daß der Flüssigkeitsspiegel in der Tonzelle 2 *cm* unterhalb des Randes steht. Hierauf gießt man in den Raum E zwischen Zelle und Becherglas B so viel an 2,5%iger Schwefelsäure, daß die Flüssigkeit in der Zelle um einige Zentimeter tiefer steht als die Elektrolytflüssigkeit außerhalb der Zelle. Nach dem Einbringen der Kathode samt Glasröhre und Aufsatz wird der horizontale Teil des Röhrchens H mit einem Streifen des Sublimatpapiers beschickt, und zwar derart, daß der Streifen, in senkrechter Lage auf einer seiner Längsseiten stehend, oben und unten an den Wandungen eng anliegt. Der ganze Apparat wird nun noch in eine Wanne I mit kaltem Wasser gestellt. Nach Einbringen der Anode wird der Stromkreis geschlossen. Man läßt 1 Stde. lang einen Strom von 0,9 Amp. durch den Apparat fließen, dann wird unterbrochen und der Sublimatstreifen zwecks weiterer Auswertung herausgenommen.

3. Abschnitt. Der Sublimatstreifen, der an einem Ende mehr oder weniger tief braungelb gefärbt ist, wird einige Minuten lang in eine 10%ige Kaliumjodidlösung getaucht. Dadurch wird der Farbfleck verstärkt und fixiert. Hierauf wäscht man mit 10%igem Ammoniak und trocknet zwischen Filtrierpapier. Die schließlich erhaltenen Farbflecken werden mit einer Reihe von Farbflecken verglichen, die mit bekannten Arsenmengen zwischen 0,001 und 0,100 *mg* As erhalten worden sind. Genauer noch läßt sich diese Schätzung durchführen, wenn man sich eine Eichkurve zeichnet, die die Abhängigkeit der Länge der Farbflecken von der angewendeten Arsenmenge graphisch veranschaulicht.

Die beschriebene Methode gestattet, noch eine Menge von 0,001 *mg* Arsen mit der nötigen Genauigkeit zu bestimmen. Bei Arsenmengen zwischen 0,001 und 0,05 *mg* beträgt der maximale Fehler bloß 5%.

Auch in theoretischer Hinsicht ergaben die Untersuchungen der Verfasser wichtige Aufschlüsse und Hinweise auf den Mechanismus der elektrolytischen Reduktion und führten zu einem Vergleich mit dem chemischen Verfahren der Bildung von Arsenwasserstoff (Zink und Schwefelsäure). Während bei dem chemischen Verfahren die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung von der in der Reaktionslösung befindlichen Arsenmenge stark beeinflußt wird, das heißt um so stürmischer ist, je mehr Arsen in der Probelösung vorhanden ist, wird sie bei der elektrolytischen Reduktion nicht beeinflußt. Die in der Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge ist lediglich eine Funktion der Stärke des elektrischen Stromes. Die Stärke der Wasserstoffentwicklung ist auch, zum Unterschied von dem chemischen Verfahren, während der ganzen Dauer der Elektrolyse konstant. Was die Bildung des Arsenwasserstoffs betrifft, so besteht in ihrem zeitlichen Verlauf eine weitgehende Analogie zwischen den beiden Verfahren. Die Entwicklung des Arsenwasserstoffs nimmt anfangs an Stärke zu, um bald ein Maximum zu erreichen (bei 0,01 bis 0,10 *mg* As in 15 Min.). Dann tritt ein etwas langsamerer Rückgang ein; die Kurve der graphischen Darstellung verflacht immer mehr, um schließlich einen asymptotischen Verlauf zu nehmen. Selbst nach 1 Stde. werden noch merkliche Anteile an Arsenwasserstoff entwickelt, und die Bildung ist nach Ablauf dieser Zeit keine quantitative.

Wichtig für die praktische Anwendbarkeit des Verfahrens ist die Beobachtung der Verfasser, daß Gehalte an neutralen Salzen bis zu 5% der Probelösung bei der Bestimmung von 0,05 *mg* und weniger Arsen keine Störung verursachen. Bei dem chemischen Verfahren hingegen sind die zulässigen Mengen an Neutralsalzen geringer (1 *g* bei der Methode von Cribier). Das chemische Verfahren hat aber doch wieder den Vorzug, daß es eine einfachere und billigere Apparatur verlangt, die außerdem leicht transportiert und überall aufgestellt werden kann.

R. Reissner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Zur Berechnung der Milchtrockensubstanz aus der Dichte und dem Fettgehalt der Milch leitet J. Pien[1]) folgende Formel ab:

$$E = 2{,}666\,(P - 1{,}000) + 1{,}247\,B,$$

darin bedeutet E die Milchtrockensubstanz im Liter; P das Gewicht von 1 *l* Milch in Grammen; B den Fettgehalt in Grammen je Liter.

Angenommen wurde die Dichte des Milchfettes zu 0,915, die Dichte der fettfreien Milchtrockensubstanz zu 1,600.

Die Ergebnisse der genannten Formel kommen der wahren Trockensubstanz am nächsten. Von allen sonst vorgeschlagenen Formeln weicht die Fleischmannformel am wenigsten ab.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen teilt J. Pien[2]) einige Gleichungen zur Berechnung der Dichte aus dem Fettgehalt der Milch bzw. des Rahmes mit:

$$1.\ P = 1035 - 0{,}1311\,B \qquad 2.\ P = 1000\,\frac{1035}{1000 + 0{,}1311\,B_K}$$

$$3.\ B_K = \frac{1000\,B}{1035 - 0{,}1311\,B} \qquad 4.\ B = \frac{1035\,B_K}{1000 + 0{,}1311\,B_K}.$$

In diesen Gleichungen bedeutet P das Gewicht von 1 *l* Milch oder Rahm, B den Fettgehalt in Grammen je Liter, B_K den Fettgehalt in Grammen je Kilogramm.

Mit dem Gehalt an löslichen und unlöslichen Fettsäuren im Milchfett der Ziegenmilch haben sich A. Chollet und A. Camus[3]) befaßt. Die Verfasser fanden, daß vom Beginn bis zum Ende der Lactation das Verhältnis von unlöslichen Fettsäuren zu dem Gehalt an löslichen Fettsäuren stetig etwas zunimmt.

Die Bedeutung der Brechungs-Chlorzahl zum Nachweis einer Milchwässerung behandelt eine Arbeit von A. Schuler[4]). Der Verfasser hält diese Zahl für sehr geeignet zum Wässerungsnachweis, da sie geringere Schwankungen zeigt als der Gefrierpunkt. Milch mit einer Brechungs-Chlorzahl unter 39,0, entsprechend einem Gefrierpunkt von 0,530, ist wässerungsverdächtig. Bei 37,4 ist die Wässerung bewiesen. Auch bei saurer Milch hat diese Zahl Geltung.

R. Vladesco[5]) gibt ein Verfahren zur raschen Bestimmung des Calciums in der Milch an. Es beruht darauf, daß die Milch mit Kupfersulfat enteiweißt und daß der von dem Niederschlag mitgefällte Calciumrest mit heißer 10%iger Ammoniumacetatlösung in Lösung ge-

[1]) Ann. falsific. **32**, 16 (1939). — [2]) Ann. falsific. **32**, 72 (1939). — [3]) Ann. falsific. **31**, 224 (1938). — [4]) Milchwirtschaftl. Forsch. **19**, 373 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2328 (1939). — [5]) Bull. Acad. Méd. Roumanie **6**, 822 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3648 (1939).

bracht wird. Man kann dann mit einem Überschuß an Ammoniumoxalat fällen und den Überschuß mit Permanganat bestimmen.

M. Mokranjac[1]) hat die Phosphorsäurebestimmung zur Ermittlung einer Verwässerung der Milch herangezogen. Der Verfasser fällt zunächst das Eiweiß mittels Trichloressigsäure und titriert dann die Phosphorsäure in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure mit Uranylacetatlösung gegen Cochenilletinktur als Indikator. 1 *ccm* Uranyllösung entspricht 0,005 *g* P_2O_5. Die U-Zahl gibt die Anzahl Kubikzentimeter Uranylacetatlösung an, die man benötigt, um die Phosphorsäure in 10 *ccm* Milch zu fällen. Zahlen unter 3 lassen auf Wässerung schließen.

Nach Versuchen von G. Chaineux und P. Simonart[2]) über die Fettbestimmung nach Gerber entsprechen drei Butyrometergrade bei Berücksichtigung aller Fehler 3,02 *g* oder 2,93% Fett.

G. A. Ramsdell[3]) hält die Resazurinprobe zur Prüfung der hygienischen Beschaffenheit der Milch für geeigneter als die Methylenblauprobe, da man sich bei genauer Beobachtung ein Bild über die Mikroflora machen kann.

Einen Beitrag zur Kenntnis der Guajakreaktion (Peroxydasenachweis in der Milch) hat E. Finck[4]) geliefert. Das amtliche Guajakreagens zeigt eine Beimischung von 5% Rohmilch an, während mit p-Phenylendiamin noch 1% Rohmilch erkannt werden kann. Die Empfindlichkeit beider Reagenzien steigt im Ammoniumsulfatserum auf 0,5%. Der Verfasser beschreibt einen Laboratoriumsapparat für Milcherhitzungsversuche.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Casein beschreibt D. Wolotowski[5]): 5 *g* zerkleinertes Casein werden mit 15 *g* Paraffin bzw. Ceresin langsam in einer Aluminiumschale erhitzt, bis ein aufgelegtes Uhrglas keinen Beschlag mehr zeigt und das Casein bräunlich wird. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Wassergehalt.

P. Paradnja[6]) bestimmt die Feuchtigkeit in Casein in der Weise, daß er Casein in Toluol aufschwemmt und das Wasser mittels des Toluols überdestilliert.

Zum mikrobiologischen Fettspalternachweis empfiehlt K. J. Demeter[7]) Nilblausulfatagar allein oder mit Chininblaufettagar.

Eine neue Beobachtungsmethode für die Gerinnung der Milch bei der Bestimmung der Labgerinnungszeiten in Käsereien beschreibt H. Roeder[8]). Danach wird die mit Lab versetzte Milch

[1]) Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie **9**, 105 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2889 (1939). — [2]) Agricultura **41**, 129 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 840 (1939). — [3]) Proc. annu. Convent. int. Assoc. Milk Dealers, Lab. Sect. **30**, 3 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 840 (1939). — [4]) Milchwirtschaftl. Forsch. **19**, 339 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 840 (1939). — [5]) Milch- u. Butter-Ind. (russ.) **5**, Nr. 4, 8 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 841 (1939). — [6]) Milch- u. Butter-Ind. (russ.) **5**, 10 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 841 (1939). — [7]) Deutsche Molkerei-Ztg. **59**, 1802 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1888 (1939). — [8]) Molkerei-Ztg. **52**, 2637 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 841 (1939).

in eine kommunizierende Röhre, die einen weiten und einen engen Schenkel besitzt, eingefüllt und auf 35° gebracht. Man beobachtet die Zeit, sobald die Mischung beim Steigen der Röhre nicht mehr fließt. Die beiden ungleichen Schenkel sind durch Capillaren verbunden. Mehrere dieser Röhren können gemeinsam montiert werden, um vergleichende Messungen durchführen zu können.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Saccharose in der Milch hat sich A. Bonis[1]) befaßt. Die Proteine trennt man zweckmäßig nach C. Carrez[2]) mit Kaliumferrocyanid und Zinkacetat ab. Einen sehr empfindlichen Saccharosenachweis gestattet die Reaktion von Bayer, in Zweifelsfällen kann die Reaktion von Th. Seliwanoff[3]) herangezogen werden. Bei Abwesenheit von Saccharose gibt diese Reaktion keine Färbung.

Zum Nachweis von Kuhmilch in Frauenmilch wird nach Marie-Elise Kayser[4]) das Serum (Kuhlactotest) auf dem Objektträger mit der durch Zentrifugieren entfetteten Frauenmilch im Verhältnis 4:1 zusammengebracht. In Gegenwart von Kuhmilch tritt unter Aufhellung Gerinnung ein.

Leberbestandteile lassen sich in der Frauenmilch nach Marie-Elise Kayser[5]) dadurch erkennen, daß die blaue Fluorescenz der Frauenmilch nach dem Genuß von Leber, Nieren oder Quarg mehr oder weniger in Gelb übergeht. Da Kuhmilch unter der Ultralampe gleichfalls gelb fluoresciert, so ist der Nachweis nur zu erbringen, wenn keine Verfälschung durch Kuhmilch vorliegt.

A. J. Hahn und P. H. Tracy[6]) haben sich mit dem Phosphatasetest zum Nachweis einer genügenden Pasteurisierung befaßt. Danach konnten noch Unterschiede von 5 Min. in der Heißhaltezeit und noch 0,1% Rohmilch erkannt werden. Die Homogenisierung, die Konservierung mittels Quecksilberchlorids sowie kurze Erwärmung oder Kühllagerung bleiben ohne Einfluß auf die Probe.

Eine volumetrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums in der Milch beschreibt D. Raffaelli[7]): Aus 20 *ccm* Milch, 30 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Trichloressigsäure bereitet man durch Erhitzen ein Serum. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 *ccm* auf und filtriert. 50 *ccm* dieses Serums werden tropfenweise mit 15 *ccm* Reagens versetzt, das man in folgender Weise bereitet: 4 *g* Ammoniumoxalat werden in 25 *ccm* Eisessig gelöst und auf 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Zum Filtrat gibt man 10 *g* sekundäres Natriumphosphat (Na_2HPO_4) und verdünnt das Ganze mit 5%iger Essigsäure auf 250 *ccm*. Man läßt den

[1]) Ann. falsific. **32**, 3 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 469 (1927); vgl. auch diese Ztschrft. **88**, 295 (1932). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894); **40**, 559 (1901). — [4]) Deutsche med. Wochenschrift **64**, 297 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2694 (1939). — [5]) Deutsche med. Wochenschrift **63**, 712 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2695 (1939). — [6]) Journ. Dairy. Sci. **22**, 191 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5073 (1939). — [7]) Annali Chim. Appl. **29**, 32 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 261 (1939).

Calciumoxalatniederschlag sich absetzen, gibt 2 Tropfen Phenolphthalein und Ammoniak (D 0,94) bis zur Rotfärbung hinzu, darüber hinaus noch einen Überschuß von $^1/_3$ des Volumens der Lösung. Dann läßt man 1 Stde. auf dem Wasserbad und schließlich über Nacht stehen. Der Niederschlag ($MgNH_4PO_4$) wird abfiltriert, mit 2%igem und 0,5%igem Ammoniak, dann mit 50%igem und 90%igem Alkohol gewaschen und bei 80° im Trockenschrank völlig getrocknet. Man bringt dann den Niederschlag mit warmem Wasser in einen Erlenmeyerkolben, versetzt mit 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und titriert noch 10 Min. mit 0,1 n-Natronlauge zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure entspricht 0,001216 *g* Mg. Hierauf fügt man zum Filtrat 20 *ccm* 20%ige Schwefelsäure und titriert das darin enthaltene Calcium mit 0,1 n-Permanganatlösung bei 80—90°.

Chemische und bakteriologische Untersuchungen an pasteurisierter Milch hat N. Klissiunis[1]) angestellt. Durch die Phenolbestimmung läßt sich bei 61° pasteurisierte Milch von bei 63° erhitzter Milch unterscheiden. Die Phenolbestimmung wird zweckmäßig colorimetrisch durchgeführt. Pasteurisierte Milch, die nicht gekühlt aufbewahrt wurde, nahm stark an Keimen zu. R. Strohecker.

Untersuchung von Getreide und Mehl. C. H. Briggs[2]) empfiehlt folgende Aschebestimmung in Getreide und sonstigem vegetabilischen Material: 2 *g* Substanz werden in einem Tiegel mit 2 *ccm* einer Lösung von 6,358 *g* Magnesiumnitrat [$Mg(NO_3)_2 . 6 H_2O$] in 1 *l* Carbitol (Monoäthyläther von Diäthylenglykol) versetzt. Bei hellen Mehlen verwendet man 1 *g* bzw. 0,75 *g* Substanz. Man läßt $^1/_4$ Min. einwirken und verascht dann vorsichtig, indem man 10 Sek. auf einen Brenner stellt, bis das Lösungsmittel brennt. Wenn die Flamme verschwunden ist, verascht man zu Ende. Von der Wägung zieht man den Veraschungsrückstand von 2 *ccm* der Magnesiumlösung ab.

Eine einfache und schnelle spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Carotin-Kryptoxanthingehaltes von Mais (Yellowcorn) beschreibt L. O. Buxton[3]). 20 *g* feingemahlene Substanz werden in einem Kolben mit 200 *ccm* 5%iger methylalkoholischer Kalilauge versetzt und mindestens 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Man kühlt dann ab, dekantiert in einen Scheidetrichter, der 50 *ccm* Wasser enthält, und wäscht den Rückstand mit Anteilen von 50 *ccm* Heptan aus, bis die Waschflüssigkeiten farblos sind. Dann vereinigt man die Heptan- und Alkoholauszüge und befreit durch Schütteln mit 100 *ccm*-Anteilen 90%igen Methanols von Xanthophyll und Alkali. Den heptanhaltigen Anteil dampft man unter vermindertem Druck und unter Stickstoff etwas ein; vorher setzt man einige Kubikzentimeter Isopropylalkohol der Heptanlösung zur leichteren Beseitigung des Wassers zu. Man füllt dann mit Heptan auf 50 *ccm* auf und bestimmt die Absorption bei 4500 Å mittels des Spektrophotometers. Der Verfasser hat weiterhin eine chro-

[1]) Praktika (griechisch) **13**, 388 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 261 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 163 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 128 (1939).

matographische Methode zur Trennung von Carotin und Kryptoxanthin ausgearbeitet.

Gleichfalls mit der Bestimmung von Carotin haben sich G. S. Fraps und A. R. Kemmerer[1]) befaßt. Sie reinigen und klären die Carotinlösungen von färbenden Beimischungen durch selektive Absorption mittels Magnesiumhydroxyds.

C. F. Davis[2]) hat die Methoden von M. J. Blish und R. M. Sandstedt[3]), N. Schoorl[4]) und G. Bertrand[5]) zur Bestimmung der reduzierenden Zucker zwecks Ermittlung der diastatischen Kraft im Mehl einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Die Ergebnisse sind nach allen drei Methoden gleichwertig. Am geeignetsten für die verschiedenen Laboratorien erscheint die Methode von Schoorl, weil sie die geringste Streuung zeigt und außerdem die Mehle weiter differenzieren läßt.

D. S. Binnington und W. F. Geddes[6]) empfehlen eine Schnellmethode zur Bestimmung von Weizen- und Mehlpigmenten. Man extrahiert mit wassergesättigtem n-Butylalkohol bei Mehlen 15 Min., bei Schroten und Grießen 1 Stde. Nach Filtration vergleicht man im Neßler-Komparator mit Dichromatlösungen, die einem Gehalt von 0,2 bis 4,0 *mg/l* Carotin entsprechen. Als Lichtquelle wird ungefiltertes Quecksilberlicht verwendet.

Zur Bestimmung der Gasentwicklung nach M. J. Blish und R. M. Sandstedt empfiehlt J. G. Malloch[7]) eine bequeme Apparatur. Man legt das gärende Teigstück in einen in einem Wasserbad befindlichen Metallzylinder. Eine Serie dieser Gefäße wird mit einem Manometer verbunden. Die Fehlergrenze war nicht höher als 6 *mm*.

Mit der Weizenschrotgärmethode haben sich C. O. Swanson und F. T. Dines[8]) befaßt, insonderheit haben die Verfasser die Wirkung der Proteasen, Proteasenaktivatoren und Inhibitoren untersucht. Durch Kaliumbromat wird die Schrotgärzeit verlängert, und zwar teilweise so weitgehend, daß eine genaue Ablesung unmöglich wird. Da die Proteasen in der Hauptsache in den Schalen vorkommen, zeigt eine Bestimmung der Weizenqualität am Schrot nicht immer eindeutige Ergebnisse.

Eine schnelle quantitative Methode der Eiweißbestimmung in Weizen- und Roggenmehl mittels der Biuretreaktion empfehlen Je. W. Dodonowa und N. N. Iwanow[9]). 0,5 *g* Mehl werden mit 2—3 *g* Sand und 25 *ccm* einer alkoholischen 0,2%igen Natronlaugelösung fein zerrieben. Die Extraktion wird 1 Stde. lang fortgesetzt.

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 190 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 962 (1939). — [2]) Cereal Chemistry **14**, 74 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3564 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 39 (1939/40). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 301 (1928). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 197 (1917). — [6]) Cereal Chemistry **16**, 252 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5070 (1939). — [7]) Cereal Chemistry **16**, 178 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5071 (1939). — [8]) Cereal Chemistry **16**, 168 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5071 (1939). — [9]) Biochim. (russ.) **3**, 723 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 260 (1939).

Danach wird zentrifugiert. Zu 10 *ccm* der erhaltenen Eiweißlösung gibt man 2 *ccm* 30%ige Natronlauge, 6 *ccm* Wasser und 2 *ccm* 5%ige Kupfersulfatlösung. Dann zentrifugiert man wieder und vergleicht die erhaltene Violettfärbung mit derjenigen einer Standardlösung bzw. mit einem Mehl, dessen Eiweißgehalt man nach Kjeldahl bestimmt hat.

N. M. Gabritschidse[1]) hat das Ferment Katalase zur Qualitätsprüfung des getrockneten Weizens herangezogen. Erhitzt man Korn mit Wassergehalten von 27,8, 26,7, 21,2 und 13,1% auf 52°, so wird die Aktivität der Katalase erhöht.

Zur Bestimmung des Maismehles in Weizenmehlen im Brot und in den Teigwaren empfiehlt Dino Eccher Dall'Eco[2]) eine auf der Biuretreaktion des Zeins beruhende Methode.

Mit den Fettbestimmungen in Mehl und Brot hat sich R. Castagnou[3]) befaßt. Versuche zeigten, daß der direkten Extraktion manche Fehler anhaften, die in zu geringen Fettwerten zum Ausdruck kommen. Die Extraktion nach Hydrolyse der Substanz liefert höhere und besser übereinstimmende Werte, wenn auch noch nicht bewiesen ist, ob die gesamte extrahierte Substanz aus Fetten besteht.

A. Dangoumau und R. Castagnou[4]) haben sich mit der Bestimmung des Wassergehaltes von Mehlen befaßt. Die Nachprüfung verschiedener Methoden zeigte, daß absolute Werte für den Wassergehalt nicht zu erreichen sind. Es ist deshalb notwendig, daß bei Analysen die genaue Arbeitszeit angegeben wird. Zeit und Temperatur der Trocknung sind dabei genau festzulegen. Auch der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist zu beachten und festzulegen. Das Abkühlen soll gleichfalls eine bestimmte Zeitlang erfolgen, und zwar in Gegenwart wasserentziehender Mittel. Die Fehlergrenze wünschen die Verfasser auf 0,3% festgesetzt ($\pm$ 0,15%).

Zur Bestimmung von Eisenoxyden und Erzeinschlüssen in Mehl durchtränkte I. W. Swerschkow[5]) zwei Blätter Filtrierpapier mit 5%iger Essigsäure bzw. 1%iger Tanninlösung. Die beiden Papiere werden auf zwei Glasplatten gelegt, dann trägt man auf das mit Essigsäure getränkte Papier die Substanz gleichmäßig auf und legt die zweite Platte darauf. Bei Gegenwart von Eisenverbindungen bilden sich an den betreffenden Stellen dunkle Flecken einer Eisen-Gerbsäure-Verbindung.

R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten und Ölen. Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Diacetyl und von Methylacetylcarbinol in Margarine, Butter usw. haben sich H. Schmalfuß und H. Werner[6]) befaßt. Als Apparatur benötigt man einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben, der mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch die

[1]) Biochim. (russ.) **3**, 813 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 260 (1939). — [2]) Annali Chim. Appl. **29**, 38 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 553 (1939). — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **6**, 620 (1939). — [4]) Bull. soc. chim. de France [5] **5**, 1365 (1938). — [5]) Laboratoriumspraxis (russ.) **13**, Nr. 5, 31 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2099 (1939). — [6]) Fette u. Seifen **44**, 509 (1937).

Bohrung ragt der 5 *cm* umgebogene Schenkel eines 35 *cm* langen schräg absteigenden Ableitungsrohres. Dieses Rohr trägt einen Überziehkühler von 20 *cm* Länge und 1,2 *cm* lichter Weite. Außerdem benötigt man noch etwa 60 Prüfgläser von 10 *cm* Länge und 1,4 *cm* lichter Weite. Die Prüfgläser werden vor Benutzung mit heißer 10%iger Schwefelsäure und anschließend mit Wasser gereinigt. Das Überleitrohr reinigt man, sobald es schlecht benetzt, mit Dichromatschwefelsäure. Zunächst führt man einen Blindversuch durch: In ein Prüfrohr füllt man 0,7 *ccm* Wasser (Vergleichsrohr 1), in ein zweites 0,15 *ccm* Wasser (Vergleichsrohr 2) und in ein drittes Rohr je 0,05 *ccm* Hydroxylaminhydrochloridlösung (22,5%ig) und Nickelsulfatlösung (1,25% $NiSO_4 . 7 H_2O$) sowie 0,10 *ccm* Ammoniak (20%iges) (Prüfrohr 3). Nunmehr gibt man in den Erlenmeyerkolben 10 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung, verbindet ihn mit dem Ableitungsrohr des Kühlers und destilliert auf dem Drahtnetz 0,5 *ccm* in das 3. Prüfrohr über, wobei Rohr 1 als Maß für die aufzufangende Menge dient. Die Mischung muß gegen Lackmus alkalisch reagieren, andernfalls setzt man 0,10 *ccm* Ammoniak zu. Bei 6 *cm* hoher, gerade entleuchteter Flamme verdampft man aus dem Rohr unter Umschütteln 0,55 *ccm*, wobei Rohr 2 als Maß dient. Man kühlt dann sofort unter der Wasserleitung. Die Lösung muß farblos bis schwach veil sein. Zum Nachweis des Diacetyls verfährt man in derselben Weise, nur daß man zur Kochsalzlösung noch 50 *g* der zu untersuchenden Substanz (Butter usw.) zusetzt. Bei Gegenwart von Diacetyl zeigt die Endlösung roten Schimmer oder rote Krystalle. Im negativen Fall ist die Lösung farblos, schwach veil oder grünlich. Der Nachweis des Methylacetylcarbinols wird in derselben Weise erbracht, nur verwendet man an Stelle von Kochsalzlösung eine 50%ige Eisenchloridlösung.

. Zur Bestimmung des Diacetyls ermittelten die Verfasser die Erfassungsgrenze, d. h. die Menge Diacetyl, die im Vergleich mit dem Blindversuch gerade noch eine rötliche Färbung erkennen läßt. Notwendig ist ferner ein Eichversuch. Hierzu prüft man die Färbung der Endlösung von 0,25; 0,30; 0,35 *ccm* einer 0,004%igen Diacetyllösung im Vergleich mit dem Blindversuch. Der Diacetylgehalt ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$\% \text{ Diacetyl} = \frac{\text{Erfassungsgrenze} \cdot 100}{\text{Einwage}}.$$

Verwendet man an Stelle von Kochsalzlösung Eisenchloridlösung, so sind bei Abwesenheit von Diacetyl Erfassungsgrenze und Eichversuch dieselben wie beim Diacetyl. Ist Diacetyl zugegen, so findet man die Summe von Diacetyl und Methylacetylcarbinol. Das letztere ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$\% \text{ Methylacetylcarbinol} = \frac{\text{Erfassungsgrenze} \cdot 100}{\text{Einwage}} - \% \text{ Diacetyl}.$$

Auf diesem Wege sind noch 0,000012 *g* Diacetyl und 0,000012 *g* Methylacetylcarbinol bei Gegenwart von Luftsauerstoff und von Methylacetylcarbinol bzw. Diacetyl nachweisbar. Es handelt sich um eine Schnellmethode, deren Fehlergrenze $\pm$ 0,000001 *g* beträgt. Vollmilch

und Magermilch enthielten 0,000024% Diacetyl oder Methylacetylcarbinol. Gesäuerter Rahm enthielt 0,000024% Diacetyl bei mehrfach größeren Mengen Methylacetylcarbinol. Markenbutter (vom August) enthielt 0,00003% Diacetyl, Margarine 0,000104%.

Mit der Beeinflussung der analytischen Kennzahlen der Butter bei Alterung hat sich G. Curli[1]) befaßt. Der Verfasser teilt die Analyse eines 46 Jahre lang unter Luftabschluß und im Dunkeln gelagerten und anderer Butterfette mit. Die Aufbewahrung in der Luft bedingt eine Erhöhung der Reichert-Meißl- und der Polenskezahl, die Aufbewahrung unter Luftabschluß eine Erniedrigung dieser Zahlen.

T. P. Hilditch und H. E. Longenecker[2]) haben sich mit der Charakterisierung der Butterfettsäuren befaßt. Hierzu gehen die Verfasser von den Rohfettsäuren aus, die sie einer 6stündigen Wasserdampfdestillation unterwerfen. Die abgetrennten flüssigen Anteile werden ihrerseits fraktioniert. Der Rückstand wird in feste und flüssige Fettsäuren zerlegt. Die isolierten Säuren führt man in die Methylester über und fraktioniert nochmals. Einzelne Fraktionen werden in Aceton mit Permanganat oxydiert, um die Spaltprodukte zu identifizieren. Auf diesem Wege finden die Verfasser, daß in allen Säuren die Doppelbindung stets zwischen dem 9. und 10. C-Atom vorgelegen hat. Die Menge der ungesättigten Säuren nimmt mit zunehmender Molekülgröße ab. Folgende Säuren wurden in der Butter angetroffen: Octadecensäure, Hexadecensäure, Tetradecensäure, Dodecensäure, Decensäure. Octadecadien- und Arachidonsäure sind wahrscheinlich vorhanden. Neben diesen Säuren finden sich noch folgende Säuren: Buttersäure, n-Hexansäure, n-Octansäure, n-Decansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Arachinsäure.

Einen Beitrag zur Haltbarkeitsvoraussage von Butter hat Fr. Kiermeier[3]) geliefert. Der Arbeit liegen Haltbarkeitsprüfungen an 84 Proben Butter zugrunde. Das Ansteigen des Peroxyd- und Aldehydgehalts in der Vorprüfung (3 Tage bei 37°) steht nicht im Zusammenhang mit der Haltbarkeitszahl der Butter. Die Wirkung des Kupfers ist nicht durch Grenzwerte festzulegen, auch geht der Kupfergehalt nicht mit der Haltbarkeit parallel. In direktem Zusammenhang mit der Haltbarkeit bei 0—4° steht die Methylketonbildung. Die geschmacklichen Veränderungen standen in keiner Beziehung zu den chemischen Kennzahlen. Jedoch zeigte sich, daß beim Tranig-fischigsein stark oxydative Veränderungen, beim Seifigsein starke Methylketonbildung und zu niedrige Rahmerhitzung vorliegen.

Mit der Haltbarkeitsvoraussage von Butter in bakteriologischer Hinsicht hat sich Fr. X. Maier[4]) befaßt. Bei einer Temperatur von 0—4° und 100 Tagen Lagerzeit erscheinen die Anfangskeim-

[1]) Annali Chim. Appl. **29**, 29 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 259 (1939). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **122**, 497 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2514 (1939). — [3]) Molkerei Ztg. **53**, 851 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 551 (1939). — [4]) Molkerei Ztg. **53**, 856 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 552 (1939).

zahlen (nach 15 und 11 Tagen von der Herstellung aus gerechnet) zur Haltbarkeitsvoraussage geeignet. Bei niedriger Caseinagarzahl (unter 100000) ergab sich in etwa 60% der Fälle gute Haltbarkeit, bei mittleren Keimzahlen bis 500000 in 60% der Fälle, bei hohen Keimzahlen in 90% der Fälle schlechte Haltbarkeit. In einer weiteren Arbeit ziehen Fr. Kiermeier und Fr. X. Maier[1]) die Schlußfolgerungen aus ihren Versuchen. Bei einem großen Teil der Proben bei 0—4° gelagerter Butter geht der Ausfall der Methylketonreaktion parallel mit dem Gehalt an Schimmelpilzen und Hefen. Sehr wahrscheinlich erzeugen auch andere Kleinlebewesen Methylketone in der Butter. Parallelität besteht weiterhin bei einem großen Teil der Proben zwischen positiver Aldehydreaktion und Anzahl der Hefen. Als Gründe des Verderbens der Butter bei kalter Lagerung kamen in 32% der Fälle mikroskopische, in 27,2% indirekt mikrobiologische Einflüsse und in 22,3% der Fälle Verderben durch Oxydation oder Metalle in Frage.

Bei Untersuchungen über die Konsistenz von Butter fanden C. I. Kruisheer und P. C. den Herder[2]), daß Butter erst bei einem Druck über eine bestimmte Grenze hinaus eine bleibende Deformation zeigt. Für praktische Zwecke wurde ein Handapparat konstruiert, der den Druck ermittelt, der notwendig ist, um einen 4 *qcm* großen Stempel in 30 Sek. 1 *cm* tief in die Butter einzuführen.

G. Roeder[3]) hält bei der Butterwasserbestimmung eine Genauigkeit von 0,25% für notwendig und zweckmäßig.

Zum Nachweis von Petroleumlösungsmittelspuren in pflanzlichem Öl werden nach B. Segal[4]) 50 *g* Öl mit wäßriger Kalilauge verseift. Nach Zusatz von konz. Calciumchloridlösung wird die wäßrige Lösung mit Wasserdampf destilliert. Darauf überschichtet man mit dem Destillat eine Mischung von 1 *g* Formalin und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure. Eine auftretende rötlichbraune Zone oder ein rötlichbrauner Niederschlag beweist die Gegenwart von Benzol.

Zur Bestimmung der Ranzidität der Olivenöle führen A. Romeo und V. Crupi[5]) die beim Ranzigwerden entstehenden Aldehyde und Ketone durch Hydroxylaminhydrochlorid in Oxime über. Durch Titration der in Freiheit gesetzten Salzsäure erhält man ein Maß der Ranzidität.

Den Nachweis von aus Oliventrestern mit Lösungsmitteln extrahiertem rektifiziertem Öl in ausgepreßtem, rektifiziertem Jungfernöl erbringt G. Dorta[6]) mit Hilfe des Erstarrungspunktes des Unverseifbaren. 20 *g* Öl werden dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der Rückstand sofort in Wasser von 50° aufgenommen. Bei Abwesenheit von extra-

[1]) Molkerei Ztg. **53**, 860 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 552 (1939). — [2]) Chem. Weekbl. **35**, 719 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 841 (1939). — [3]) Molkerei Ztg. **52**, 3089 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2328 (1939). — [4]) Journ. South Afric. chem. Inst. **21**, 58 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2519 (1939). — [5]) Riv. ital. Essenze, Profumi Piante officin. **20**, 233 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2890 (1939). — [6]) Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **18**, 67 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 268 (1939).

hiertem Öl ist bei 20° keine Trübung zu beobachten. Bei 10% extrahiertem Öl liegt der Trübungspunkt bei 33,8—36°, der Erstarrungspunkt bei 30—31°. Reines extrahiertes Öl zeigt Werte von 40—45° bzw. 38—44°.

Auf eine neuartige Verfälschung von Olivenöl machen G. Lunde, H. Kringstad, E. Mathiesen und A. Olsen[1]) aufmerksam. Ein milder Geschmack und eine niedrige Säurezahl eines Olivenöls deuten auf einen Zusatz von raffiniertem Öl zu reinem Preßöl. Die Proben auf raffiniertes Öl versagten. Im ultravioletten Licht war die Absorption fast so stark wie beim raffinierten und stärker als beim Preßöl. Starke Absorption wurde im sichtbaren Spektrum bei 4100 Å festgestellt. Salzsäure lieferte an Stelle der schwachgrünen eine rotgelbe Färbung. Der Farbstoff wird im Gegensatz zu dem natürlichen Farbstoff des Olivenöls von der Aluminiumoxydsäule nicht zurückgehalten. Nach dem Eingeständnis des Erzeugers waren zum Farbausgleich 0,05‰ Farbstoff zugesetzt worden.

Mit der Analyse von Leinöl verschiedener Herkunft hat sich F. N. Woodward[2]) befaßt. Gefunden wurden folgende Werte: 8,5—11,3% gesättigte Fettsäuren, 8,0—11,4% Ölsäure, 33,4—42,6% Linolsäure, 36,3—42,1% Linolensäure. Ermittelt wurde die Refraktion mittels Abbe-Refraktometers, die freien Fettsäuren wurden als Ölsäure berechnet, die Verseifung wurde durch 45 Min. langes Erhitzen mittels alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler bewirkt. Die Jodzahl wurde nach Wijs bestimmt (Einwirkungszeit 2 Stdn.). Die Rhodanzahl wurde nach der von H. N. Griffiths und J. P. Hilditch[3]) abgeänderten Kaufmann-Methode ermittelt.

Eine halbquantitative Methode zur Bestimmung von Mineralöl in den Schalen von behandelten Eiern empfiehlt S. R. Hoover[4]): 1 *g* lufttrockene Schalen, die von Eiklar befreit sind, aber noch die Häute enthalten, werden mit 10 *ccm* alkoholischer Natronlauge (22 *g/l*) 5 Min. lang gekocht und dann mit 50 *ccm* Wasser versetzt. Die entstandene Trübung wird gegen aus Mineralöl bereitete Standardproben gemessen. Es wurden starke Schwankungen im Ölgehalt einzelner behandelter Eier gefunden (1—13 *mg* je Gramm Schale).

Auf eine Fehlerquelle bei Verwendung von Natriumsulfat als Trocknungsmittel bei der Fettextraktion machen S. Schmidt-Nielsen und J. Stene[5]) aufmerksam. Beim Verreiben fettreicher Fischmuskulatur sowie Ochsenpankreas in rohem Zustand mit Natriumsulfat tritt infolge Lipasewirkung eine Erhöhung des Säuregrades bei der Ätherextraktion auf. Um die Fette möglichst unverändert auszuziehen, erhitzen die Verfasser das Material in Wasser, kühlen unter Durchleiten von indifferenten Gasen und ziehen durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther aus. R. Strohecker.

---

[1]) Tidsskr. Hermetikind **25**, 200 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 965 (1939). — [2]) Analyst **64**, 265 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 307 (1935). — [4]) U. S. Egg. Poultry Mag. **45**, 162 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 554 (1939). — [5]) Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **11**, 137 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 549 (1939).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von
L. Hänel. K. Fresenius.

Kunststoffe. Über den Stand und die Aufgaben der Kunststoffprüfung berichtet J. Hausen[1]). Die chemische Analyse der Kunststoffe ist, abgesehen von den analytischen Methoden für ältere Kunststoffe wie Celluloid und Kunsthorn, hinter der Entwicklung der Kunststoffsynthese zurückgeblieben. Für die quantitative Analyse härtbarer Preßmassen[2]) muß zunächst das häufig als Härtungsbeschleuniger verwendete Hexamethylentetramin durch Ausziehen mit Wasser von 50° entfernt werden. Auch andere Beschleuniger werden auf die gleiche Weise extrahiert und im Extrakt qualitativ und quantitativ bestimmt. Die Preßmischung selbst wird dann bei 70° getrocknet und mit Aceton extrahiert. Im Extrakt untersucht man, ob Phenol- oder Kresolharze vorliegen. Der Rückstand der Extraktion, der die Füllstoffe enthält, wird nach Trocknung und Wägung zunächst mikroskopisch untersucht, dann teilweise verascht und teilweise mit Natronkalk 4 Stdn. auf 250° erhitzt; im Auszug wird auf Phenol geprüft.

Bei gehärteten Preßstoffen läßt die Höhe des Acetonextraktes den Grad der Aushärtung erkennen, während eine Aschenbestimmung über die Anwesenheit anorganischer Füllstoffe Auskunft gibt. Die quantitative Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Harz erfolgt nach W. Esch und R. Nitsche[3]) durch Schmelzen des Preßstoffes mit alkalischen Mitteln. Auf ausgehärtete Phenol- und Kresolharze haben α- und β-Naphthol das größte Angriffsvermögen. Bei Preßstoffen der Typen T1, T2, T3, Z1, Z2, Z3 sowie bei Hartpapier und Hartgewebe wird es auf diese Weise möglich, den organischen Füllstoff völlig von dem umhüllenden Kunstharz zu befreien, ohne ihn zu zerstören. Zur Ausführung der Bestimmung wird die gewogene Probe in einer Drahtgewebehülse in einem kleinen Autoklaven in geschmolzenes Naphthol eingehängt und 24 Stdn. auf 160—180° erhitzt. Anschließend wird sie mit einem Lösungsmittelgemisch aus 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Benzol vom anhaftenden Naphthol befreit, mit Äther extrahiert und getrocknet. Die Gewichtsdifferenz ergibt den Harzgehalt.

Für die auf der Grundlage der Polyvinylchloride hergestellten Mischungen wurde von H. Doehring[4]) ein Analysenverfahren ausgearbeitet: Das zerkleinerte und getrocknete Material wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mindestens 6 Stdn. im Graefe-Apparat mit wasserfreiem Äther extrahiert. Der Rückstand des ätherischen Auszuges enthält dann nahezu ausschließlich die Weichmacher. Die mit Äther extrahierte Analysensubstanz wird nunmehr mit 50%igem wäßrigen Methanol zur Isolierung der Dispersions- und Stabilisierungsmittel be-

[1]) Angew. Chem. 52, 21 (1939). — [2]) G. Bandel, Angew. Chem. 51, 570 (1938); Wilhelm Esch, Kunststoffe 28, 226 (1938). — [3]) Kunstharze u. a. plastische Massen 8, 249 (1938). — [4]) Kunststoffe 28, 230 (1938).

handelt und dann bei 50—60° in Cyclohexanon gelöst. Nach Verdünnung mit Aceton zentrifugiert man 1—2 Stdn. bei 3000 Umdrehungen je Minute und dekantiert von den Füllstoffen ab. Diese werden noch viermal mit Aceton aufgerührt, zentrifugiert, dekantiert, bei 80° getrocknet und gewogen. In dem vom Ätherlöslichen und Methanollöslichen befreiten Material wird die Chlorbestimmung vorgenommen. Zur Entscheidung, ob in der vorliegenden Analysensubstanz das Bindemittel aus Mischpolymerisat oder aus nachchloriertem Polyvinylchlorid bzw. nichtnachchloriertem Polyvinylchlorid besteht, gilt als Richtlinie, daß Mischpolymerisate etwa 45%, Polyvinylchloride etwa 55% und nachchlorierte Polyvinylchloride etwa 65% Chlor enthalten. Versuche, das Bindemittel für die Chlorbestimmung aus der Cyclohexanon-Acetonlösung auszuflocken, verliefen nicht befriedigend.

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades, der zur durchschnittlichen Molekülgröße in Beziehung steht, kommen Viscositätsmessungen in Betracht, die auf den von H. Staudinger[1]) aufgestellten Beziehungen zwischen Viscosität und Molekülgröße beruhen. Weiterhin ist ein osmotisches Verfahren von G. V. Schulz[2]) entwickelt worden.

Im Rahmen der Beständigkeitsprüfungen spielt die Wasserbeständigkeit eine Rolle, zu deren Ermittlung man Normalstäbe 7 Tage in Wasser von 20° liegen lassen kann. Eine zuverlässige Beurteilung der Kunststoffe wird jedoch erst auf Grund einer Zeit-Gewichtskurve bis zur Erreichung eines konstanten Wertes unter Zugrundelegung einer bestimmten Körperform möglich sein. Manche Kunststoffe geben auch bei längerer Lagerung im Trockenschrank erhebliche Wassermengen ab, die aus der Verarbeitung stammen.

Für die analytisch noch wenig untersuchten Thermoplaste gilt, daß sie von Lösungsmitteln[3]) aus der Klasse der Alkohole kaum oder gar nicht angegriffen werden. Eine Ausnahme machen die Polyvinylacetate, die vor allem in niedrigeren Alkoholen löslich sind. Benzolkohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe lösen die meisten Thermoplasten, außer den Igeliten, gut; gegen Benzinkohlenwasserstoffe und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe sind sie, mit Ausnahme der auf Kohlenwasserstoffbasis aufgebauten, beständig. Ester und Ketone lösen Oppanol und Luvican kaum, die übrigen Thermoplaste werden meist stark angegriffen.

Die Säurebeständigkeit steigt von den Polyvinylacetaten über die Polyacrylsäureester zu den Polymethacrylsäureestern. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sind die Esterpolymerisate gut beständig, wenn auch die Beständigkeit der Polymerisate auf Kohlenwasserstoff- und Vinylchloridbasis nicht erreicht wird. Durch Kombination mit Weichmachungsmitteln können die Beständigkeiten gegen chemische Einflüsse wesentlich verändert werden.

---

[1]) Kolloid-Ztschrft. **51**, 71 (1930); H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 222 (1930). — [2]) Angew. Chem. **49**, 863 (1936). — [3]) L. Kolleck, Kunststoffe **28**, 231 (1938).

Zur physikalischen Prüfung der Preßmischungen[1]) wird die Viscosität nach Marcusson oder bei Spiritus-Harzlösungen nach Engler bestimmt. Die Erweichungsgrenze soll im Schmelzpunktröhrchen auf $\pm 3^0$ festgelegt werden.

Das Fließvermögen von Preßmischungen ist die wichtigste Kenngröße für deren Verarbeitung. Zu ihrer Bestimmung sind zahlreiche Versuchsanordnungen bekannt geworden: In England und Frankreich arbeitet man vielfach nach dem Verfahren von M. Forrer[2]), das darin besteht, daß die Preßmasse in eine spiralförmige, waagerechte Nute so hineingepreßt wird, daß sie sich von der Mitte aus nach außen durch den Spiralengang bewegt; der erreichte äußerste Ringdurchmesser gibt einen Maßstab für das Fließvermögen. A. Amigo[3]) preßt die Masse zu einer Schraubenlinie aus und mißt den Weg, bis der Stempel zum Stillstand kommt. M. Krahl[4]) preßt die Mischung unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen in einen engen senkrechten Schacht und mißt die Höhe, die die emporsteigende Masse in diesem Fließkanal bis zur Härtung erreicht. Die Härtungsgeschwindigkeit bestimmt er an halbkugeligen Schalen, die sofort nach dem Pressen unter konstanten Bedingungen (500 *kg* je Quadratzentimeter, 165°, 1 Min.) in einer Prüfvorrichtung belastet werden; die Durchbiegung des Bodens dient als Maß für die Härtung der Masse. Die Bakelite-Gesellschaft hat den Olsen-Bakelite-Fließprüfer[5]) entwickelt, bei dem die Masse ebenfalls in einen geheizten Kanal eingepreßt wird, mit dem Unterschied jedoch, daß das Ausfließen der Tablette in den Fließkanal eine gewisse Zeit unterbunden werden kann, wodurch eine Vorhärtung eintritt, so daß wesentlich kürzere Stäbchen entstehen und der Einfluß der Härtezeit auf das Material erkennbar wird. Die Längen der erhaltenen Stäbchen in Abhängigkeit von den Vorhärtungszeiten ergeben Fließkurven, aus denen sich die Fließ- und Härtungseigenschaften der Preßmischungen entnehmen lassen. Bei dieser Prüfung wird der Erweichungsvorgang dadurch ausgeschaltet, daß man die zu prüfende Masse in der Apparatur vorwärmt und in einen plastischen Zustand bringt.

Weitere Apparate zur Untersuchung an Thermoplasten sind das Plastometer von M. Mooney[6]), der Plastograph von Brabender[7]), das Plastometer nach R. Houwink[8]) und das Plastoskop nach A. Noll[9]).

Die physikalischen Prüfungen von Kunststoffen an Normalstäben in mechanischer Hinsicht[10]), also die Bestimmung der Biegefestigkeit, der Schlagbiegefestigkeit, der Zug- und Druckfestigkeit, der Härte und der Elastizität, in thermischer Hinsicht, also der Wärme-

[1]) W. Röhrs, Kunststoffe **26**, 47 (1936). — [2]) Brit. Plastics **4**, 19 (1932). — [3]) Plast. Massen Wiss. Techn. **7**, 307 (1937). — [4]) Elektrotechn. Ztschrft. **52**, 439, 850 (1931). — [5]) A. P. 2066016 (1936); übertragen von L. M. Rossi u. G. L. Peakes. — [6]) Ind. Eng. Chem., Analytical Edition **6**, 147 (1934). — [7]) Siehe M. Speitmann, Chem. Ztg. **61**, 415, 417 (1937). — [8]) Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (1934). — [9]) Papierfabrikant **35**, 365 (1937). — [10]) W. Kuntze, Kunststoffe **28**, 238 (1938); R. Nitsche, Kunststoffe **28**, 180 (1938); W. Kuntze u. R. Nitsche, vgl. auch diese Ztschrft. **119**, 237 (1940).

dehnung, der Dauerwärmebeständigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und der Kältebeständigkeit, sowie in elektrischer Hinsicht und optischer Hinsicht erfolgt nach den für diese Bestimmungen bekannten Methoden.

Weitere physikalische Verfahren zur Kunststoffprüfung schlägt R. Vieweg[1]) vor. Insbesondere wird die Messung des Brechungsindex von Kunststoffen angeregt. Es können dazu das Refraktometer nach Abbe und das nach Pulfrich verwendet werden. Zur Ausführung der Messungen des Brechungsindex mit reflektiertem Licht wird an dem Probekörper eine ebene Fläche angeschliffen und poliert; dann wird diese Fläche mit 1 Tropfen einer Zwischenflüssigkeit zur Herbeiführung eines guten optischen Kontaktes auf das Prisma aufgeklebt. Die Zwischenflüssigkeit muß einen größeren Brechungsindex haben als der zu messende Körper. α-Monobromnaphthalin und Methylenjodid, die sonst viel verwendet werden, greifen Kunststoffe zum Teil an und sind deshalb zu vermeiden. Als geeignet erwiesen sich wäßrige Lösungen von Kalium- und Bariumquecksilberjodid. Bei der Messung des Brechungsindex mit streifendem Licht hängt die Schärfe der Grenzlinie von der Schärfe der Kante des Prüfkörpers ab. Soweit es möglich ist, wird man stets die Untersuchungen im streifendem Licht vorziehen, so lange es sich nicht um plastische Stoffe handelt, die blasenfrei an die Prismenfläche angedrückt und deshalb im reflektiertem Licht gut beobachtet werden können. Zu beachten ist, daß viele Kunststoffe bei mechanischer Beanspruchung Doppelbrechung zeigen, so daß schon bei geringem Druck der Brechungsindex sich merklich ändert. Die Abhängigkeit der Brechung läßt sich in dem wichtigen Gebrauchsbereich von Raumtemperatur bis etwa 70° leicht bestimmen, wenn ein Ultrathermostat, am besten der nach F. Höppler[2]), zur Verfügung steht. Der Temperaturkoeffizient von Kunststoffen ist so erheblich, daß schon Temperaturänderungen von wenigen Graden sich merkbar machen. Er ist für Kunststoffe stets negativ, d. h. der Brechungsindex nimmt mit steigender Temperatur ab. Da sich die Brechungsindices der einzelnen Kunstharztypen recht beträchtlich voneinander unterscheiden, ist damit ein bequemes analytisches Hilfsmittel für ihre Untersuchung gegeben. Gewisse Einflüsse von Kondensations- und Polymerisationsgrad, von Füllstoffen und Weichmachern können durch die optischen Größen in einer für die Entwicklung und die Anwendung von Kunststoffen gleich nützlichen Weise festgelegt werden. Tab. I (S. 64) gibt den Brechungsindex und den Temperaturkoeffizienten einiger Kunststofftypen und zum Vergleich auch diejenigen von zwei Naturharzen wieder.

Von großem allgemeinen Interesse ist die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen geworden. Zu ihrer Messung sind zwei Apparate, nämlich von H. Batsch und A. Meissner[3]) sowie von S. Erk, A. Keller und H. Poltz[4]) beschrieben worden. Sie messen im stationären Zustand sehr

[1]) Kunststoffe **27**, 213 (1937). — [2]) Hersteller: Chem. Fabrik Gebr. Haake, Medingen bei Dresden. — [3]) Ztschrft. f. techn. Physik **17**, 283 (1936). — [4]) Physikal. Ztschrft. **38**, 394 (1937).

genau, sind allerdings apparativ nicht einfach; eine Messung dauert mehrere Stunden. Es zeigte sich, daß die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen aus dem Produkt von Temperaturleitzahl, spez. Wärme und spez. Gewicht möglich ist. Bekannte Apparaturen für diese Messungen lassen sich den besonderen Verhältnissen leicht anpassen. Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wird das von W. Steger[1]) zur Untersuchung von keramischen Stoffen entwickelte Gerät mit geringen Abänderungen verwendet. Das Prinzip ist folgendes: Man erwärmt eine Versuchsplatte plötzlich auf 100° und bestimmt die Zeit, nach der die gegenüberliegende Fläche eine gewisse Temperatur erreicht hat. Die Temperaturleitfähigkeit ist dann:

$$a = k \cdot \frac{d^n}{t},$$

wobei k eine Apparatekonstante, d die Dicke der Versuchsplatte, n eine aus Messungen mit verschieden dicken Platten des gleichen Stoffes bestimmbare Zahl (annähernd 2) und t die gemessene Zeit bedeutet.

Tabelle I.

	n_D^{20}	Temperaturkoeffizient $\frac{dn}{d} \cdot 10^4$ (20....70° C)
Phenolharz (ungehärtet) . . .	1,6449	3,6
Phenolharz (Gießharz)	1,6276	2,5
Kresolharz (ungehärtet) . . .	1,6248	3,4
Caseinharz	1,5420	1,7
Polystyrole	1,5927...1,5964	1,6
Polyakrylate	1,4648...1,4943	3,7...1,4
Preßbernstein	1,5383	0,8
Kopal	1,5456	0,8

Die Meßeinrichtung besteht aus einem doppelwandigen Behälter, dessen innere Schale mit Quecksilber gefüllt und auf konstanter Temperatur gehalten wird. Auf das Quecksilber legt man eine kreisförmige Platte des Probekörpers von 50—55 *mm* Durchmesser und 3—10 *mm* Dicke. Die Messung der Temperatur der oberen Fläche erfolgt in der Plattenmitte mit Temperaturindikatoren. Die spez. Wärme wird im Dampfcalorimeter gemessen.

Über die chemische Analyse von organischen Kunst- und Lackrohstoffen berichtet G. Bandel[2]). Die chemischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden von Kunststoffen und Lackrohstoffen sind bisher nicht soweit durchgebildet wie die physikalischen Prüf-

[1]) Ber. deutsch. keram. Ges. **16**, 596 (1935). — [2]) Angew. Chem. **51**, 392 (1938).

verfahren. Bei der chemischen Analyse wirken die besonderen Eigenschaften der neuen Werkstoffe, wie ihr hochpolymerer Charakter, ihre kettenförmige Struktur mit oder ohne der Bestimmung zugänglichen Gruppen sowie mangelnde Löslichkeit oder Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen, störend. Es wird ein Schema entwickelt, mit dessen Hilfe die Identifizierung von Proben erleichtert wird. Eine Vorprüfung über das Verhalten bei der trockenen Destillation im filtrierten ultravioletten Licht vermag oft wertvolle Hinweise über die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Stoffklasse zu geben. Die qualitative Untersuchung hat festzustellen, ob außer Kohlenstoff und Wasserstoff, gegebenenfalls auch Sauerstoff, die Elemente Stickstoff, Schwefel, Chlor und Phosphor enthalten sind. Nach dem Auftreten dieser Elemente und nach dem Gehalt des Verseifbaren werden die bekanntesten Kunststofftypen in sechs Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe enthält nur Kunststoffe, die frei sind von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Phosphor. Dazu gehören die polymeren Kohlenwasserstoffe, die hydroxylhaltigen Polymerisations- und Kondensationsprodukte, ferner Ketonharze, Äther und Acetale. Auch zahlreiche als Kunst- und Lackrohstoffe verwendete Ester, die jedoch durch ihre Verseifungszahl deutlich unterschieden sind, gehören zu dieser Gruppe. Diejenigen Typen, welche neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff enthalten, wie z. B. die Salpetersäureester, die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Nitrile und Anilin-Kondensationsprodukte, werden in der zweiten Gruppe zusammengefaßt. Die weiteren Gruppen umfassen diejenigen Verbindungen, die Schwefel allein oder zusammen mit Stickstoff und Phosphor enthalten. Durch die Gegenwart von Chlor ist die wichtige Gruppe der Igelite und Chlorkautschukarten gekennzeichnet. L. Hänel.

Mineralölindustrie. Einen Beitrag zur vereinfachten Analyse der Schmiermittel geben H. Burstin und E. Katz[1]). Sie behandeln das Schmieröl einige Stunden mit einer Mischung aus 80 Teilen Benzin und 20 Teilen Alkohol; die Dauer der Behandlung richtet sich nach der Ölart, übersteigt aber 4 Stdn. nicht. Die heiße Flüssigkeit wird durch ein Filter von bekanntem Gewicht gegossen, der Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsunterschied ergibt den Gehalt an Verunreinigungen.

Eine ausführliche Darstellung der Bewertungsgrundlagen der Schmiermittel gibt E. H. Kadmer[2]) durch Zusammenstellung der üblichen Kennzeichen wie Farbe und Fluorescenz, Dichte, Viscosität, Flammpunkt und Zündpunkt, Verdampfbarkeit, Stockpunkt, Refraktion, Alterungsneigung, Versäuerung und Verseifbarkeit, Verkokungszahl, Anilinpunkt, Molekulargewicht und Schmierfähigkeit unter gleichzeitiger Beschreibung der wichtigsten bekannten Bestimmungsmethoden.

Über die Veränderung von Flugmotorenölen im Betrieb und über ihre Prüfung hat A. v. Philippovich[3]) gearbeitet. Die

[1]) Przemysl. naftowy **13**, 591 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1295 (1939). — [2]) Seifensieder-Ztg. **65**, 911, 931, 950a, 971, 991 u. 1011 (1938). — [3]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **13**, 1235 (1937).

Neigung eines Öles zur Kolbenringverpichung ist durch sein Verhalten unter den am Kolbenring herrschenden Bedingungen bestimmt. Das Schmieröl hat dort zwei gegenläufige Bewegungen: Während das im Umlauf befindliche, verhältnismäßig wenig veränderte Öl von dem Kurbelgehäuse zum Verbrennungsraum dringt, bewegt sich das aus dem Verbrennungsraum kommende, oxydierte und mit Ölkohle durchsetzte Öl dem Kurbelgehäuse zu, wo es je nach seinem Zustand mehr oder weniger zum Verschlammen neigt. Das Kolbenringfestsitzen ist durch die Neigung des Öles bestimmt, bei dem zweiten Weg Asphalt abzusetzen. Für dieses Verhalten sind mehrere Eigenschaften von Bedeutung. Angestellte Versuche zeigen, daß die Viscosität allein kein Urteil über die Neigung der Öle zum Verschlammen zuläßt. Bei gleicher Zähigkeit wird aber das weniger flüchtige Öl, bei gleicher Flüchtigkeit das weniger zähe Öl geringere Neigung zum Ringstecken zeigen.

Die Reaktionsfähigkeit der Ölkohle wurde bisher nicht zahlenmäßig untersucht. Ein zu diesem Zweck neu entwickeltes Verfahren arbeitet nach dem Grundsatz der Wägung des Abbrandes der Ölkohle unter sonst gleichen Verhältnissen, aber bei wechselnden Temperaturen. Als wesentlichste Einflüsse für die Reaktionsfähigkeit der Ölkohle erwiesen sich die Zusammensetzung des Schmieröles und des Kraftstoffes, die Betriebsbedingungen und die Laufzeit. Paraffinische, gefettete, naphthenische und fette Öle weisen in der aufgezählten Reihenfolge unter gleichen Betriebsbedingungen zunehmende Reaktionsfähigkeit der gebildeten Ölkohle auf. Die Verwendung verschiedener Kraftstoffe ergab zunehmende Reaktionsfähigkeit in der nachstehenden Reihenfolge: Bleibenzin und Benzol, Isooctan und Benzin-Benzol, Benzin-Alkohol. Mit steigender thermischer Beanspruchung wird die Reaktionsfähigkeit der Ölkohle herabgesetzt. Die durchschnittliche Größe der Kohlepartikelchen wurde unter 1 μ gefunden. Im Gegensatz zum Ölschlamm bestehen die Ölsuspensionen nur aus zwei Phasen. Sie enthalten die Ölkohle mehr oder minder kolloidal dispergiert. Die Prüfung der Beständigkeit solcher Suspensionen wird auf die Weise vorgenommen, daß man die gebrauchten Öle in Reagensgläsern je 1 Stde. auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und diejenige Temperatur ermittelt, bei der die Ausflockung der Kohle aus der Suspension beginnt. Bei diesem Versuch konnten ganz erhebliche Unterschiede für die einzelnen Öle festgestellt werden. Die Höhe des Aschengehaltes eines Öles kann keine Auskunft über dessen Brauchbarkeit geben.

Die in der Literatur vorgeschlagenen Oxydationsverfahren zur Prüfung von Ölen[1]) entsprechen nur in sehr unzulänglichem Maße den motorischen Bedingungen. Ganz allgemein gilt, daß die angewendeten Temperaturen zu niedrig sind und die Flüchtigkeit des Öles nicht genügend berücksichtigt wird. Sehr bedenklich erscheint die Auswertung der künstlichen Alterung durch Messung des Sauerstoffverbrauchs statt der Prüfung der Oxydationsprodukte. Auch die Festlegung auf eine einzige

[1]) K. Noack, vgl. diese Ztschrft. **116**, 363 (1939).

Versuchstemperatur gibt zu wenig Einblick in die Oxydationsvorgänge der Öle.

Ein neues, einfaches Verfahren zur künstlichen Ölalterung beruht auf dem Grundgedanken der Oxydation von Öl durch Luft in dünner Schicht bei verschiedenen Temperaturen unter Zurückwägung des Öles und Bestimmung der gebildeten Asphaltmenge im Restöl. Die Einzelbestimmungen nach diesem Verfahren lassen sich sehr rasch ausführen, wobei nur etwa 10 *g* Öl benötigt werden.

Zur Durchführung eines anderen neuen Verfahrens wurde ein Apparat entwickelt, der die Oxydation des Öles in fein zerstäubtem Zustand bei Anwesenheit von Metallen ermitteln läßt; sowohl die Verteilung als auch die katalytische Wirkung konnte dabei ein völlig anderes Bild über die Alterungsvorgänge der Öle ergeben, als man von den üblichen Oxydationen gewöhnt ist. Die Auswertung dieser Methode ergab, daß ein gutes Flugmotorenöl selbst nach 50stündigem Betrieb bei einer Temperatur des Heizmantels von 198° trotz starken Anstiegs der Säure- und der Verseifungszahl noch keinen Asphalt ergab, während schlechte Öle schon innerhalb 8 Stdn. 0,23—0,58% Asphalt bildeten. Für den praktischen Betrieb kann man aus diesem Versuch den Schluß ziehen, daß das im Kurbelgehäuse umherspritzende Öl nur dann nennenswert oxydiert wird, wenn es nicht mit der Unterseite der Kolben in Berührung kommt.

Eine Methode und eine Vorrichtung für ein chemisches Verfahren, das besonders für das Aufsuchen von Erdöllagern anwendbar ist, hat A. Graf[1]) entwickelt. Die Methode beruht darauf, daß sich in dem Erdreich über Erdöllagern stets geringe Mengen brennbarer Gase befinden, die fortlaufend von den Erdöllagern aus kegelförmig nach oben diffundieren. Durch Analyse dieser Bodenluft in einem Mikrocalorimeter kann man nun die Lage einer unsichtbaren Lagerstätte genauer festlegen. Zu diesem Zweck wurde ein Instrument gebaut, das nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke arbeitet, wobei der Widerstand eines glühenden Platindrahtes in einer Verbrennungskammer, in die eine Probe der Bodenluft gesaugt worden ist, zur Messung gelangt. Sind in der Bodenluft brennbare Gase vorhanden, so ergibt sich an einem Galvanometer ein entsprechender Ausschlag.

Bei einer Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von Ölsanden nach H. G. Botset[2]) wird die Ölsandprobe, nach Entfernung des Mineralöls mit Tetrachlorkohlenstoff, mit einer gemessenen Menge von absolutem Alkohol ausgeschüttelt und ein bestimmter Teil des abfiltrierten Alkohols mit der gleichen Volumenmenge Tetrachlorkohlenstoff versetzt; dabei müssen etwa beim Entfernen des Mineralöls zurückgebliebene Mengen des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Unter Bestimmung der Temperatur titriert man nun bis zum Auftreten einer Trübung mit Wasser. Durch Titration von Gemischen aus gleichen

[1]) Congr. int. Mines, Métallurg. Géol. appl. Sect. Géol. appl. 7, 927 (1935); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 503 (1938). — [2]) Petrol. Technology **1**, Nr. 3, 972 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1491 (1939).

Teilen Tetrachlorkohlenstoff und verschiedenen verdünnten Alkoholen bekannten Wassergehaltes bei bekannten Temperaturen werden Eichkurven ermittelt, aus denen der Wassergehalt der zu untersuchenden Probe entnommen werden kann. Die Versuchsdauer beträgt 15 Min.; die Fehlergrenze der Bestimmung ist meistens kleiner als 5%, kann aber in einzelnen Fällen bis 11% steigen.

Eine rationelle Methode zur Analyse von Bohrwässern schlägt I. I. Starosstin[1]) vor. Im Gegensatz zu den langwierigen Vollanalysen berücksichtigt das Verfahren nur den Gesamtgehalt an Alkalimetallen, die Summe der Erdalkalimetalle und die Gesamtmenge der schwachen organischen Säuren. Besonders behandelt wird das Magnesium bei Gegenwart von Calcium sowie SO_4- und Cl-Ionen. Die angeführten Analysenmethoden sind die nach Lunge-Berl allgemein üblichen; die danach erhaltenen Zahlen sollen eine leichtere Beurteilung der Bohrwässer zulassen.

Die Methodik zur Bestimmung des Gehaltes an festen Kohlenwasserstoffen in Petrolatum von I. M. Abesgaus[2]) ist der bekannten Paraffinfällungsmethode von D. Holde und W. Schünemann[3]) für die Ceresinuntersuchung sehr ähnlich. Als geeignetstes Lösungsmittel zur Bestimmung von festen Kohlenwasserstoffen neben den abzutrennenden Ölen in Petrolatum werden Gemische von Dichloräthan und Benzol bzw. von Aceton und Toluol vorgeschlagen. An Hand von Analysen künstlich hergestellter Mischungen aus echten Petrolaten und paraffinhaltigen Ölen bekannter prozentualer Zusammensetzung sowie auch gut entparaffinierter Öle für Flugzeugmotoren wird festgestellt, daß eigene Ölanteile des Petrolatums, die mit den Kohlenwasserstoffen im benutzten Petrolatum artverwandt sind, auf die Genauigkeit der Methode erschwerend einwirken. Aus diesem Grunde wird bei jeder Prüfung, außer dem spezifischen Lösungsmittel für Öl, ein spezifisches paraffinfällendes Lösungsmittel beigegeben.

Untersuchungen über die Bestimmung von in rohen Erdölen enthaltenem Paraffin hat I. Blum[4]) angestellt. Er erwärmt von Destillationsrückständen oder Rohölen rumänischer Herkunft 2—3 *g* mit 150—200 *g* Aceton, gießt den Extrakt ab und wiederholt das Extrahieren so lange, bis die Lösung farblos bleibt. Die vereinigten Extrakte kühlt man auf — 20° ab, filtriert das ausgefallene Paraffin ab und wäscht mit kaltem Aceton.

Über die Bestimmung und die Analyse von Petroleumwachs sowie über Schlußfolgerungen auf seine Zusammensetzung haben D. S. Mc Kittrick, H. J. Henriques und H. I. Wolff[5]) gearbeitet. Zur Beseitigung der Mängel der bisher bekannten Methoden

[1]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **18**, Nr. 4, 54 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4155 (1938). — [2]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **18**, Nr. 4, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4155 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 302 (1933). — [4]) Bul. Chim. pura apl. Soc. române Chim. **38**, 155 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4144 (1937). — [5]) Journ. Inst. Petrol. Technologists **23**, 616 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2294 (1938).

für die Wachsbestimmung in Ölen wird vorgeschlagen, die Krystallisation aus einer Lösung von Dichloräthylen bei — 35° oder aus Chloroform bei — 55° vorzunehmen. Das Dichloräthylen ist infolge seiner guten Löslichkeit für Öle und seiner schlechten Löslichkeit für Wachs sowie infolge seines günstig gelegenen Schmelzpunktes und der guten Filtriereigenschaften des erhaltenen Wachskuchens ein sehr geeignetes Lösungsmittel zur Isolierung von Petroleumwachs. Bei einigen besonders stark paraffinhaltigen Ölen ist das Chloroform dem Dichloräthylen noch überlegen. Die Verfasser beschreiben die benutzte Apparatur sehr ausführlich und besprechen die Eigenschaften der bei anteilweiser Fällung erhaltenen Fraktionen, ferner die Einflüsse von Temperatur, Verdünnungsverhältnis und Asphaltgehalt sowie die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Bestimmung. Auf Grund der Eigenschaften höherer Kohlenwasserstoffe wird auf die Kohlenwasserstofftypen in Destillat- und Rückstandswachsen geschlossen. Trägt man die bei 90° gemessenen Brechungsindices als Funktionen der Schmelzpunkte der Wachsfraktionen auf, so ergibt sich bei Destillatwachsen ein Minimum, das so gedeutet wird, daß in den niedrig schmelzenden Wachsen Aromaten und Naphthene von niedrigem Schmelzpunkt und hoher Refraktion, in den hochschmelzenden Wachsen aber Paraffine von hohem Schmelzpunkt und niedriger Refraktion angereichert sind. Rückstandswachse, die eine viel größere Zahl von Kohlenwasserstoffen verschiedener Typen enthalten, zeigen diese Unterschiede nicht mehr.

Über die Verwendung von Anilin in der Erdöluntersuchung berichtet A. W. Trusty[1]), indem er den Wert des Anilinpunktes für die angenäherte Ermittlung der Klopffestigkeit von Benzinen und der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen sowie für die Bestimmung der in Spaltanlagen erzielten Spaltwirkung erläutert. Er gibt die Anilinpunkte zahlreicher Kohlenwasserstoffe an und bespricht kurz die Arbeitsweisen zur Bestimmung des Aromatengehaltes bzw. des Naphthen- und Paraffinkohlenwasserstoff-Gehaltes von Benzinen.

Eine beschleunigte Bestimmung des Schwefelgehaltes in schweren Erdölprodukten wird von J. A. Eminow, N. I. Plachuta und L. L. Lanzewitzkaja[2]) angegeben. Sie verdampfen die Erdöleinwage im Sauerstoffstrom und führen die vollständige Verbrennung über einem Platinstern durch. Um ein gleichmäßiges Verdampfen der Einwage zu gewährleisten, wird diese mit Sand vermischt. Die Verbrennungsgase fängt man in einer 0,1 n-Sodalösung auf und titriert den Überschuß mit 0,1 n-Salzsäure zurück.

In Bemerkungen zu den Methoden von Mc Ilhiney und von J. J. A. Wijs über die Bestimmung der Brom- und Jodzahl von Mineralölen besprechen E. Casimir und N. Dimitriu[3]) die in der Literatur mitgeteilten Angaben über die Einflüsse der Versuchs-

[1]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **17**, 101 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4741 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 566 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1294 (1939). — [3]) Inst. geol. României, C. R. Séances **21**, 241 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4259 (1938).

bedingungen auf die Ergebnisse der Meßmethoden. Sie liefern zu diesen Angaben durch eigene Versuche weitere Beiträge und zeigen, daß die Methode von P. C. Mc Ilhiney[1]) vorzuziehen ist.

V. Salač und J. Mühlbauer[2]) geben einen Beitrag zur quantitativen Wasserbestimmung in Mineralölen. Bei sehr hohen Wassergehalten der Öle ist die Anwendung der Methode von J. F. Hoffmann[3]) sowie der von J. Marcusson[4]) zur Wasserbestimmung infolge des starken Stoßens nahezu unmöglich. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß wasserhaltiges Öl, das in einem porösen Stoff fein verteilt ist, sein Wasser durch Erwärmen verhältnismäßig schnell abgibt, so daß durch den entstandenen Gewichtsverlust eine Wasserbestimmung ermöglicht wird. Infusorienerde und Siliciumdioxyd erwiesen sich als nicht dazu geeignet, da sie beim Vermischen mit Ölen Klumpen bilden, während sich Meersand sehr gut bewährte. Zur Ausführung der Wasserbestimmung gibt man in ein Glasgefäß von 6—7 *cm* Durchmesser und 5—6 *cm* Höhe eine etwa 2,5 *cm* hohe Meersandschicht und wägt das Ganze mit einem kleinen Glasstab zusammen nach einstündiger Trocknung bei 105°. Nun gibt man etwa 20 *g* der zu untersuchenden Ölprobe zu und verteilt sie mit Hilfe des Glasstäbchens im Sand. Da das Öl in der Sandsubstanz beim Wägen viel zu schnell das Wasser verliert, ist es zweckmäßig, das Öl zunächst in ein Fläschchen einzuwägen und nach dem Abgießen der erforderlichen Ölmenge zurückzuwägen. Die Schale mit dem fein verteilten Öl wird 3—4 Stdn. im Trockenschrank bei 105° getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. In Fällen, wo Zweifel auftreten können, ob der ermittelte Gewichtsverlust nicht auch durch andere leichtflüchtige Substanzen bedingt sein kann, läßt sich die Methode auch mit derjenigen von H. Pflug[5]) kombinieren. L. Hänel.

Holz, Cellulose, Papier. Auf ein Verfahren zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes hygroskopischer Stoffe wie Holz meldet R. Siebert[6]) folgenden Patentanspruch an: Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man nach Erreichen des Ausgleichszustandes zwischen dem zu untersuchenden Körper und dem umgebenden Medium, z. B. der Luft, die infolge der verschiedenen Wasserdampfspannung von Körper und Medium und der dadurch bedingten Verdunstung oder Kondensation an der Oberfläche des Körpers auftretende Temperaturdifferenz ermittelt und aus dieser Größe sowie der Feuchtigkeit und der Temperatur des umgebenden Mediums den Feuchtigkeitsgehalt errechnet. Da man mit Hilfe bekannter Methoden feststellen kann, welche Feuchtigkeitsgehalte eines hygroskopischen Stoffes, wie Holz, bei bestimmten Temperaturen mit bestimmten Luftfeuchtigkeiten im Gleichgewicht stehen und man auf Grund dieser Messungen tabellarisch oder z. B. mittels Parameterdiagramms die Abhängigkeit der Feuchtigkeiten eines

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 1084 (1899). — [2]) Böhm. Bierbrauer **65**, 93 (1938). — [3]) Angew. Chem. **15**, 1193 (1902); vgl. diese Ztschrft. **80**, 21, 56 (1930). — [4]) Die Untersuchung der Fette und Öle, 2. Aufl. (1921); vgl. diese Ztschrft. **63**, 61 (1923). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 383 (1932). — [6]) D.R.P. Nr. 660481 (1938).

Mediums und der bestimmten Stoffe von der Temperatur festhalten kann, so bedarf es lediglich der Ermittlung der Oberflächentemperatur des zu messenden Körpers. Bringt man nämlich den Versuchskörper in ein Medium von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt und bekannter bzw. gemessener Temperatur, so ist er bestrebt, seinen Feuchtigkeitsgehalt dem der Umgebung anzugleichen. Bei höherer Wasserdampfspannung des Versuchskörpers gegenüber der des Mediums findet infolgedessen Verdunstung von Feuchtigkeit und Wärmeverbrauch, also ein Temperaturabfall an der Körperoberfläche statt. Im umgekehrten Fall findet durch Kondensation von Wasserdampf aus dem umgebenden Medium eine Temperatursteigerung an der Oberfläche des Körpers statt. Man mißt den Temperaturunterschied, der im allgemeinen im äußersten Falle 2^0 C beträgt, zweckmäßigerweise mittels der bekannten thermoelektrischen oder auf dem Widerstandsprinzip aufgebauten Meßinstrumente. Der Patentnehmer empfiehlt ein besonders zweckmäßig konstruiertes Instrument unter Verwendung einer Thermosäule.

Analytische Schnellmethoden bei der Zellstoffuntersuchung beschreibt W. Klauditz[1]). Für die Bestimmung des Aufschlußgrades ermittelt er die Chlorverbrauchszahl durch Behandlung des Zellstoffs mit wäßriger Chlorlösung (aus alkalischer Hypochloritlösung und Salzsäure), bemerkt jedoch, daß für Fichten-Sulfitzellstoff enge Beziehungen zwischen Chlorverbrauchszahl und der Sieber-Zahl bestehen, während Natronzellstoff oder Buchen-Sulfitzellstoff, auch Stroh-Natronzellstoff und alkalisch gekochter Buchenzellstoff diese Beziehung nicht zeigen. Diese Unterschiede sind eine Folge der Verschiedenheit der Inkrusten. Der Verfasser gibt weiter eine Schnellmethode zur Bestimmung der α-Cellulose an, die wesentlich rascher zu beendigen ist und die Unsicherheit beim Auswaschen vermeidet. Er ermittelt nach H. Bubeck[2]) die in 17,5%iger Natronlauge gelösten Anteile durch Oxydation mit Dichromat-Schwefelsäure. Eine Bestimmung des Trockengehaltes des Zellstoffs ist überflüssig, wenn die Feuchtigkeitsverhältnisse des Untersuchungsraumes annähernd konstant und bekannt sind. Er weist ferner nach, daß die bisherige Einheitsmethode auf ungebleichte Zellstoffe kaum anwendbar ist, da hier Lignin als α-Cellulose mit bestimmt würde, wohl aber die Schnellmethode; bei letzterer gibt auch Vernachlässigung des Harz- und Aschegehaltes keine merkbaren Unterschiede. Alkalisch gekochter Buchenzellstoff hat eine andere Löslichkeitskurve als die anderen Zellstoffe, nämlich ein sehr spitzes Löslichkeitsmaximum in 6%iger Natronlauge. — Um die verschiedene Konzentrationsabhängigkeit der Alkalilöslichkeit zu erfassen, schlägt der Verfasser vor, Zellstoffe durch die Löslichkeit in 5, 12 und 20%iger Natronlauge zu charakterisieren.

Die Bestimmung der Holzgummizahl wird im Anschluß an H. Bubeck[2]) ähnlich wie bei der Bestimmung der α-Cellulose durch-

[1]) Angew. Chem. **51**, 928 (1938). — [2]) Papierfabr. **24**, Sonder-Nr. 66—71 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 514 (1926).

geführt. — Die Bestimmung der Xanthogenatviscosität nach der Einheitsmethode sei langwierig; rascher sei die Ausführung der Bestimmung der Kupferamminviscosität, aber es bestehe zwischen beiden Viscositäten keine allgemein gültige Beziehung, weil wahrscheinlich bei gleichem mittleren Polymerisationsgrad zu Anfang die einzelnen polymeren Anteile verschieden sein könnten und bei der Reife in verschiedenem Grade angegriffen werden. Man kann jedoch feststellen, ob zwei Zellstoffe polymergleich aufgebaut sind und daher auch gleiche Xanthogenatviscosität geben, wenn man a) die Kupferamminviscosität des ursprünglichen Zellstoffs bestimmt, b) den Zellstoff in Alkalicellulose überführt, diese reifen läßt, die Cellulose regeneriert und wieder die Kupferamminviscosität bestimmt. Sind diese Werte dann gleich, so sind auch betriebsmäßig die Xanthogenatviscositäten gleich. Buchenzellstoff erleidet bei Zerfaserung und Reife einen stärkeren Abfall der Viscosität als Fichtenzellstoff (vielleicht wegen der größeren Oberfläche).

Bei Heranziehung der Viscositätsmessung zur Betriebskontrolle in der Zellstoffherstellung bestimmt man die Kupferamminviscosität nach einer früher[1]) veröffentlichten Schnellmethode. Sehr harte Zellstoffe chloriert man vorher leicht, da sonst zu viel ungelöstes Lignin zugegen ist. In Verbindung mit der Chlorverbrauchszahl kann man dann aus der Viscosität Schlüsse auf Festigkeit, papiertechnische Qualität und chemische Eigenschaften des Zellstoffs ziehen.

Über die Bestimmung von α-Cellulose teilt W. Vieweg[2]) mit: Nach den üblichen Methoden tritt beim Auswaschen des in Mercerisierlauge Unlöslichen Nachlösung ein, weil die Löslichkeit der Cellulose bei Verdünnung der Natronlauge zunächst zunimmt. Deshalb schlägt der Verfasser vor, mit gesättigter Kochsalzlösung auszuwaschen, da in kochsalzhaltiger Natronlauge Cellulose sich nicht mehr löst; man erhält so in Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen der Viscosefabrikation 2—3% höhere Werte als nach der Einheitsmethode.

Einen abgeänderten Mullentester für Zeitungspapier gibt E. B. Wardle[3]) an. Zur Prüfung der Berstfestigkeit von Zeitungspapier (Thibeault-Tester) erfolgt bei dem verbesserten Apparat die Druckanzeige durch ein Quecksilbermanometer, und das Gummidiaphragma wird dadurch überflüssig gemacht, daß das eingespannte Papier selbst als Diaphragma wirkt. K. Fresenius.

Einen Vorschlag für eine viscosimetrische Methode zur Kennzeichnung löslicher Stärke macht W. A. Richardson[4]). Nach einleitenden Bemerkungen über Vorversuche empfiehlt er folgendes Verfahren: Man bereitet aus dem Muster eine annähernd 2,5%ige wäßrige Stärkelösung, indem man eine Anreibung der Stärke in kochendes Wasser eingießt und etwa 1 Min. kocht. Man kühlt dann ab und läßt die Lösung 10mal durch eine handgetriebene Laboratoriumshomogenisiermaschine durchgehen.

[1]) F. Schütz, W. Klauditz und P. Winterfeld, Papierfabrikant **35**, 117 (1937). — [2]) Angew. Chem. **51**, 206 (1938). — [3]) Pulp Paper Mag. Canada **40**, 96 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3823 (1939). — [4]) Chemistry and Industry **58**, 464 (1939).

Dann bestimmt man die Konzentration der Lösung durch Oxydation mit Kaliumdichromat nach W. A. Richardson, R. S. Higginbotham und F. D. Farrow[1]). 10 *ccm* der homogenisierten Lösung bringt man in einen graduierten Kolben, gibt 15 *ccm* einer 50%igen Calciumrhodanidlösung oder die entsprechende Menge einer stärkeren Lösung aus einer Bürette hinzu und füllt mit Wasser auf 25 *ccm* auf. Die Konzentration der Lösung, die man von der Verdünnung her genau kennt, ist annähernd 1 *g*/100 *ccm*; man stellt auch eine Kontroll-Lösung von 30 *g* Calciumrhodanid zu 100 *ccm* bereit. Zur Messung der Viscosität bringt man je 10 *ccm* der Lösung der löslichen Stärke und der Kontroll-Lösung in getrennte U-Röhrenviscosimeter nach R. S. Higginbotham und W. A. Richardson[2]), die in Parallelstellung auf einem Gestell in einem auf 25° C gehaltenen Wasserbad angebracht sind. Die Zeiten für den Durchfluß der Lösungen mißt man gleichzeitig mit einer Stoppuhr mit Teilsekundenanzeige und berechnet die Viscosität der Stärkelösung, bezogen auf die Kontroll-Lösung (ηr). Das Ergebnis drückt man als $\frac{1}{c} \log \eta r$ aus, wobei c die Konzentration des Musters in *g* je 100 *ccm* bedeutet. Der Verfasser nennt diese Größe die „Rhodanidviscosität". Für Stärke, die in Lösung mit Hilfe heißer verdünnter Säuren umgewandelt und dann neutralisiert worden ist, liefert die „reduzierende Kraft" R_{Cu}, wie sie nach den von W. A. Richardson, R. S. Higginbotham und F. D. Farrow (a. a. O.) beschriebenen Normalmethoden bestimmt wird, ein genaues Maß der Ausdehnung der Umwandlung, und die Beziehung zwischen Reduktionskraft und Rhodanidviscosität zeigt für eine Reihe von umgewandelten Stärkearten, die auf diese Weise aus Kartoffel-, Sago- und Maisstärke hergestellt worden sind, daß die Rhodanidviscosität auch eine befriedigende Kennziffer für den Grad der Umwandlung ist. Die Reduktionskraft kann dagegen nicht allgemein als ein Mittel zur Kennzeichnung für lösliche Stärke benutzt werden, denn die Beziehung zwischen Reduktionskraft und Ausdehnung der Umwandlung ist verschieden für verschiedene Methoden der Umwandlung. Die Quelle der Reduktionskraft in Stärke, die durch Oxydation umgewandelt wurde, ist nicht bekannt, und Stärke, die eine Behandlung mit Säuren im körnigen Zustand und nachheriges Waschen erfahren hat, verliert einen gewissen Anteil des am stärksten reduzierenden Materials; für solche Stärke ist als Kennziffer für den Grad der Umwandlung die Rhodanviscosität der Reduktionskraft vorzuziehen. Die Wirkungen der Abweichungen in den Herstellungsbedingungen der Lösungen und das Messen der Viscosität wurden an einer Anzahl von löslichen Stärkearten aus Mais-, Sago- und Kartoffelstärke durch Behandeln mit Säuren in verschiedener Ausdehnung bestimmt. Eine Tabelle, auf der mitgeteilt wird, a) wie oft die Muster der löslichen Stärke durch die Homogenisiermaschine durchgegangen sind, b) die Reduktionskräfte von 4,6, 10,4, 25,5 und 44,3 und die entsprechenden Rhodanidviscositäten jeweils für die Temperaturen 25 und 60° C und für

[1]) Journ. Text. Inst. 27, 131 T (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 57, 234 T (1938).

die Durchgänge durch die Homogenisiermaschine einer Kartoffelstärke, die mit kalter Säure behandelt worden war, zeigt, daß für nicht umgewandelte oder nur schwach durch Säure umgewandelte Stärke die Rhodanidviscositäten sehr empfindlich für mechanische Behandlung sind; sie schwanken deshalb mit der Wirksamkeit der Homogenisiermaschine und der Zahl der Durchgänge der Lösung durch diese. Diese Empfindlichkeit nimmt jedoch mit der wachsenden Umwandlung ab, so daß es, wenn die Reduktionskraft die Größe 40 übersteigt, unnötig wird, die Lösung zu homogenisieren. Die Reduktionskräfte der durch Oxydation umgewandelten Stärke können bedeutend niedriger sein als die von Stärke, die durch Säuren bis zu dem gleichen Grad umgewandelt ist, und es kann unnötig sein, die Lösungen derartiger Produkte zu homogenisieren, sogar wenn die Reduktionskraft unter 40 liegt. Die Reduktionskräfte von Handelssorten löslicher Stärke liegen zwischen 5 und 160, entsprechend der Ausdehnung und der Methode der Umwandlung. Zwischen 0,6% und 1% ist die Rhodanidviscosität unabhängig von der Konzentration der Lösung. Kennt man die Konzentration genau, so ist es unnötig, sie auf einen bestimmten Wert einzustellen. Die Rhodanidviscosität ist auch unabhängig von geringen Mengen von Natriumsulfat oder Natriumchlorid, wie sie wahrscheinlich in löslicher Stärke des Handels sich finden. Auch hier wird eine Tabelle mitgeteilt, die zeigt, daß ganz geringe Zusätze von Natriumsulfat (0,0014—0,0071%) und Aschengehalte von 3,5—17,5% fast keinen Einfluß auf die Rhodanidviscosität sowohl bei 25 als auch bei 60° C zeigen und ebenso, daß die Rhodanidviscosität mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar für das gedachte Temperaturintervall um selten über 5%. Die absolute Viscosität sinkt dagegen rasch mit steigender Temperatur; bei Abwesenheit einer Kontroll-Lösung muß die Temperatur des Bades bekannt sein und in engen Grenzen gehalten werden. Lösungen von Stärke, die durch Säure umgewandelt wurde, in 30%iger Calciumrhodanid-Lösung erscheinen völlig haltbar im Aussehen und in der Viscosität bei Zimmertemperatur, aber ein langsames Absinken in der Rhodanidviscosität von etwa 0,02 in 8—36 Tagen ist in Lösungen gewisser oxydierter Stärke beobachtet worden. Eine Änderung dieser Art macht jedoch die erhaltenen Ergebnisse nicht ungültig. K. Fresenius.

Eine Laboratoriumsnotiz über die Wirkung von Anilin und seinen Homologen auf Jute bringt B. Kadrinov[1]). Er schildert ausführlich die Erklärungsversuche für Färbungen, die sich an Jutesäcken, die mit technischem Ammoniumsulfat in Berührung gekommen waren, zeigten. Als ihre Ursache wurden schließlich primäre aromatische Amine erkannt. Er gibt folgendes Verfahren zur Erkennung der organischen Basen in konz. Ammoniakwässern an: Man erschöpft 5 *l* Ammoniakwasser mit 5 *l* Benzol (in zwei aufeinanderfolgenden Ausschüttelungen mit je 2,5 *l* Benzol) und schüttelt den Auszug nach dem Dekantieren mit 1 *l* 10%iger Schwefelsäure; darauf neutralisiert man die Schwefelsäurelösung mit 30%iger

[1]) Bull. Soc. chim. de France [5] **6**, 1220 (1939).

Natronlauge und schüttelt die freigemachten Basen mit Äther aus, verjagt den Äther bei Raumtemperatur im Vakuum und rektifiziert das erhaltene Basengemisch in 3 Fraktionen: a) zwischen 100 und 150° C, b) zwischen 151—190° und c) über 190° C. In der ersten Fraktion mit starkem Pyridingeruch charakterisiert man das Pyridin durch sein Pikrat. Diese angesäuerte Fraktion färbt Notizblockpapier (wie man es als Reagenspapier benutzen kann), was beweist, daß das Pyridin nicht rein ist; und in der Tat kann man durch abermaliges Rektifizieren, wobei man die Fraktion zwischen 110 und 120° C abtrennt, ein Pyridin erhalten, das das Papier nicht mehr färbt. Die Fraktion zwischen 150 und 190° C wird abermals rektifiziert, und in der Fraktion, die zwischen 175—185° C übergeht, sucht man das Anilin durch Acetylieren. Man fügt Essigsäureanhydrid hinzu, wobei eine leichte Erwärmung eintritt, und beobachtet nach einigen Minuten die Bildung farbloser Plättchen. Man behandelt mit Benzol, erwärmt, und nach dem Wiederabkühlen bilden sich die Plättchen aufs neue (Schmp. 112—113° C). Diese Fraktion färbt das Papier. K. Fresenius.

Waschmittel. Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Seifen und anderen Waschmitteln teilen L. B. Hitchcock und R. E. Divine[1]) folgende Methode mit, deren Prinzip die Austreibung des Kohlendioxyds im geschlossenen und evakuierten System und seine Adsorption durch Bariumhydroxyd ist: Man wägt 50 *g* Seife, entsprechend 150—200 *mg* Kohlendioxyd, in einen dickwandigen, langhalsigen 1000 *ccm*-Rundkolben ein, versetzt mit 350 *ccm* Wasser und löst durch Erwärmen. Der benutzte Apparat ist im Original genau beschrieben. Man kühlt die Seifenlösung, fällt mit einer Lösung von 20 *g* Magnesiumchlorid in 30 *ccm* Wasser, kühlt neuerdings, stellt dann den Apparat zusammen und evakuiert. Man läßt in den Kolben eine mit Methylorange rotgefärbte Salzsäure (1:3 verdünnt) bis zur bleibenden Rötung einfließen und gibt zur Verflüssigung der abgeschiedenen Fettsäuren noch 25 *ccm* Trichlorbenzol (Siedepunkt 213° C, D 1,47) zu, erhitzt im Vakuum zum Sieden, hält etwa 10 Min. auf dieser Temperatur, bis alles Kohlendioxyd in einen vorgelegten Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* n-Bariumhydroxydlösung (erhalten durch Mischen von n-Natronlauge mit der gleichen Menge n-Bariumchloridlösung und Absetzenlassen über Nacht) übergetrieben ist. Man füllt den Kolben bis zum Korken mit heißem, ausgekochtem Wasser und nimmt dann den Apparat nach einigen Minuten auseinander, gibt in die Vorlage 20 *ccm* n-Bariumchloridlösung und titriert die Mischung mit eingestellter Natriumhydrogencarbonatlösung (22 *g/l*) zurück. Man macht Blindversuche mit Bariumhydroxydlösung. Bei Seifen und Waschmitteln, die Natriumhydrogencarbonat enthalten, hat man vor der Erwärmung zur Lösung etwas Bariumhydroxydlösung zuzusetzen. — Diese Methode ist auch zur Bestimmung von Soda und Natriumhydroxyd anwendbar. Man stellt die Lösungen gegen 0,25 n-Salzsäure ein. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$0,5 vom Wert des Kohlendioxyds.

[1]) Oil and Soap **15**, 8 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1151 (1938).

Die Methoden zur Bestimmung der unverseiften und unverseifbaren Bestandteile in unvollkommen verseiften Seifen der A.O.C.S. und der S.P.A. kritisiert E. Randa[1]). Die zu niedrigen Werte der ersteren Methode führt er auf die zu geringe Löslichkeit der in unvollkommen verseiften Seifen vorhandenen Mono- und Diglyceride zurück. Durch Verwendung von Äther zur Extraktion (Vorschrift der englischen S.P.A.-Methode) vermeidet man diesen Fehler. Von 0,2 *g* Monostearin lösen sich in 250 *ccm* Petroläther nur 17%, in Äther hingegen 95%; von 0,2 *g* eines Mono- und Diglyceride aus Talg enthaltenden Gemisches lösen sich in 250 *ccm* Petroläther 41,5%, in Äther aber 92%. Die A.O.C.S.-Methode soll dementsprechend abgeändert werden.

Einige Beobachtungen bei der Bestimmung der Seifen in raffiniertem Öl teilen H. A. Schuette und C. H. Hine[2]) mit. Sie vergleichen die Methoden nach R. Durst[3]) und nach Stillmann und Durst[4]) sowie die Ätherextraktionsmethode zur Bestimmung von Seife in raffiniertem Öl. Auf Grund der mitgeteilten Analysen geben die drei Methoden bei einer Seifenmenge von $100/1000^2$ übereinstimmende Werte, während die Alkoholmethode bei einer Seifenmenge von $200/1000^2$ versagt. Für eine Seifenkonzentration von $100/1000^2$ und weniger gab das Verfahren nach R. Durst wie das nach Durst-Stillmann praktisch quantitative Werte. Das Durst-Stillmann-Verfahren erfordert die Hälfte der Zeit im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren.

Zur Fettsäurebestimmung in Tyloseseifen mit der Lüringbürette schlägt B. Schulz[5]) eine Schnellmethode vor. Man wägt etwa 10 *g* Seife in einen etwa 250 *ccm* fassenden Jenaer Rundkolben genau ein, löst in etwas Wasser, setzt etwa 10 *ccm* konz. Salzsäure zu, kocht etwa $^1/_4$ Stde. auf dem Asbestdrahtnetz unter Verwendung eines Kühlrohres und spült in einen Schütteltrichter, gießt nach dem Abkühlen etwa 70 *ccm* Äther auf und schüttelt gut um, zieht nach einiger Zeit die Sauerwasserschicht ab, filtriert dann die zurückbleibende Ölschicht und spült Schütteltrichter und Filter mit Äther nach. Es spielt dabei keine Rolle, ob sich das Sauerwasser restlos abgesetzt hat oder nicht. Der Äther wird abdestilliert, der Rest verjagt; die Fettsäuren werden in die Bürette übergeführt; dann kann der Fettsäuregehalt wie üblich bestimmt werden. Die Analyse kann längstens in 1 Stde. durchgeführt sein.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Fettsäuren, Kaolin und Eiweißsubstanzen in Seifen teilt B. I. Ssoibelmann[6]) mit. 0,5—0,8 *g* Seife wägt man in ein Zentrifugenglas ein, löst in 3 *ccm* Wasser, gibt 10 Tropfen 15%ige Natronlauge zu, zersetzt mit 2 n-Schwefelsäure, schüttelt nach Zugabe von 8 *ccm* Äther und zentrifugiert dann, pipettiert 4 *ccm* Ätherschicht ab, läßt den Äther abdunsten und wägt die Fettsäuren. Berechnung: Fettsäuren in $\% = \frac{[7{,}95 . a . 100]}{A . (4 - 0{,}84\, a)}$,

[1]) Oil and Soap **15**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1150 (1938). — [2]) Oil and Soap **16**, 13 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 268 (1939). — [3]) Oil and Soap **12**, 271 (1935). — [4]) Oil and Soap **15**, 209 (1938). — [5]) Seifensieder Ztg. **66**, 327 (1939). — [6]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **14**, Nr. 4, 12 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 268 (1939).

wobei A die Einwage, a die Auswage, 7,95 und 0,84 experimentell bestimmte Berichtigungsfaktoren sind. 0,5—0,8 *g* Seife löst man in 2 bis 3 *ccm* Wasser, versetzt mit dem zweifachen Volumen Spiritus und zentrifugiert, behandelt den Rückstand noch dreimal mit der gleichen Lösung, wägt ihn und erhält so den Kaolingehalt. Die Eiweißschicht sammelt sich an der Grenzschicht der mit Äther behandelten angesäuerten Seifenlösung. Nach Abtrennen der Ätherschicht verdünnt man mit Spiritus, wonach durch Erniedrigung des spezifischen Gewichts die Eiweißsubstanz abzentrifugiert werden kann. K. Fresenius.

Über einige Eigenschaften des Mamey-Öles berichtet L. S. Malowan[1]). Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II	III
Verseifungszahl	184,4	186,0	183,0
Jodzahl	19,3	20,5	—
Polenskezahl	0,7	—	—
Reichert-Meißlzahl . .	2,5	—	—
Dichte $28^0/15{,}5^0$	0,90981	—	—
n_D	1,4691	—	—
Schmelzpunkt	38° C	—	—

Mit konz. Salpetersäure erhält man keine Farbenreaktion, mit konz. Schwefelsäure dunkelviolettrote Färbung. K. Fresenius.

Über die Kennzeichnung der organischen Basen in Haarfärbemitteln berichtet J. Deshusses[2]). Er schlägt nach Kritik älterer Methoden eine Reihe von Reagenzien für 10 Amine vor, wie sie in Haarfärbemitteln vorkommen, und bringt folgende Farbentafel (siehe Tabelle I, S. 78):

Zum Nachweis der Amine gibt man zu einer Probe der Haarfärbeflüssigkeit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion; entsteht dabei ein Niederschlag (von Fettsäuren, Salicylsäure usw.), so filtriert man ihn ab und bewahrt ihn auf. Die saure Lösung schüttelt man zweimal mit je 25 *ccm* Äther aus, um die neutralen oder sauren organischen Substanzen zu entfernen. Ausziehen der Basen: Hat man das Ausziehen mit Äther vollendet, so macht man die saure Lösung mit Ammoniak wieder alkalisch und extrahiert dann die Basen mit Essigäther, indem man kräftig mit Essigäther durchschüttelt. Dies wiederholt man zweimal; der Essigäther löst fast die gesamten organischen Basen. Hat man dann mit Calciumchlorid getrocknet, so destilliert man den Äther im Wasserbad ab; man trägt Sorge, daß die Destillation beendet ist, so lange noch 10 *ccm* Äther im Kolben sind, läßt den Kolben abkühlen und überträgt den Äther in einen Scheidetrichter. — Abtrennen der Basen: Zu der im Scheidetrichter befindlichen Ätherlösung fügt man 10 *ccm* 40%ige Natronlauge hinzu, zerteilt die Klümpchen mittels eines Glasstabes und rührt, um das Aminophenol in Natriumaminophenolat umzuwandeln. Man trennt die Ätherschicht nach dem Ausziehen ab und

[1]) Seifensieder-Ztg. **65**, 285 (1938). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 10 (1939).

Tabelle I.

Farbreaktionen, wie sie durch Salicylaldehyd, Piperonal, Orthovanillin und Isovanillin in Gegenwart einiger Amine auftreten:

	Salicylaldehyd	Piperonal	2-oxy-3-Methylbenzaldehyd (O-Vanillin)	3-oxy-4-Methoxybenzaldehyd (Isovanillin)
Orthoaminophenol	Blau, rasch in gelbgrünlich übergehend. Keine Veränderung der Färbung in Gegenwart von Wasser	Gelb, ein wenig grünlich. Keine Farbänderung mit Wasser	Gelb, ein wenig grünlichgelb in Gegenwart von Wasser	Gelb, ein wenig grünlich. Kein Farbwechsel mit Wasser
m-Aminophenol	Gelb, kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Kein Farbwechsel mit Wasser
p-Aminophenol	Blaßgelb, kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Kein Farbwechsel mit Wasser	Blaßgelb. Kein Farbwechsel mit Wasser	Blaßgelb. Kein Farbwechsel mit Wasser
2,4-Diaminophenol	Gelbräunlich, mit Wasser orangefarbig bis veilchenfarbig	Gelb. Kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Mit Wasser dunkelgelb bis orange	Gelb bis orange. Wenig ausgeprägte Rötlichfärbung mit Wasser
p-Phenylendiamin	Citronengelb, mit Wasser ändert sich die Färbung nach orange und verblaßt dann rasch	Gelb, dann leicht orange. Keine Farbänderung mit Wasser	Hellgelb. Die Färbung verschwindet bei Wasserzusatz	Gelb. Keine Farbänderung mit Wasser
m-Phenylendiamin	Citronengelb, kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Entfärbung in Gegenwart von Wasser	Gelb. Die Färbung verschwindet b. Wasserzusatz	Gelb. Die Färbung verschwindet b. Wasserzusatz
p-Toluylendiamin	Citronengelb, bei Wasserzusatz wechselt die Färbung ins rötliche	Gelb. Die Farbe verschwindet allmählich in Gegenwart von Wasser	Dunkelgelb. Geht mit Wasser in Zinnoberrot über	Gelb. Färbung verschwindet mit Wasser
1, 2, 4-Toluylendiamin	Gelb, kein Farbwechsel mit Wasser	Gelb. Färbung verschwindet mit Wasser	Gelb. Färbung verschwindet mit Wasser	Gelb. Färbung verschwindet mit Wasser
p-Aminodiphenylamin	Gelb, dann rasch zinnoberrot, dunkelrot mit veilchenblauen Streifen mit Wasser	Gelb, dann rasch blutrot. Mit Wasser Färbung grellrot bis rotviolett	Gelb, dann rasch rötlich rot bis rotviolett mit Wasser	Gelb, dann rasch rötlich. Mit Wasser Rotfärbung (bis grellrotviolett)
p-Diaminodiphenylamin	—	Gelb, dann rasch rotviolett bis violett. Färbung mit Wasser veilchenfarbig	Gelb, dann blutrot. Rot mit Wasser; es bleibt ein Überzug, der sich an der Kapsel ansetzt	Rotbräunlich bis blutrot. Mit Wasser in Rotorange übergehend

wiederholt dieses Ausziehen noch zweimal. Der Äther löst p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Aminodiphenylamin, p-Diaminodiphenylamin, 1, 2, 5-Diaminoanisol, während die Natronlauge das p-Aminophenol und die Hauptmenge des Diaminophenols zurückhält. — Man destilliert nun den Essigäther im Wasserbad ab, beendet die Destillation, wenn noch 5 bis 10 *ccm* Äther im Kolben sind, und verjagt den Äther mittels eines durchgeleiteten Luftstromes. — Dem Rückstand setzt man verdünnte Salzsäure zu, um die Basen in Chlorhydrate umzuwandeln; zu der gewöhnlich braun oder schwarz gefärbten Lösung gibt man eine Messerspitze Tierkohle, erwärmt schwach und filtriert dann. Das Filtrat soll farblos (oder doch nur schwach gefärbt) sein. Das Filtrat bezeichnet man als Lösung A. — Die Natronlaugelösung schüttelt man zuerst einmal mit Essigäther aus, neutralisiert nach der Abtrennung des Äthers die alkalische Lösung mit konz. Salzsäure, und zwar während des Neutralisierens unter beständiger Eiskühlung, sättigt dann die Lösung mit Ammoniak und extrahiert das Aminophenol schließlich mit Essigäther. Den mit Calciumchlorid getrockneten Äther destilliert man unter den gleichen Versuchsbedingungen wie oben, wandelt die Basen mit verdünnter Salzsäure in Chlorhydrate um und entfärbt die Lösung mit Tierkohle. Das farblose Filtrat bezeichnet man als Lösung B.

Vorläufige Versuche zur Erkennung der Basen. Man nimmt etwa den fünften Teil der Lösungen A und B, verteilt jeden Anteil in 2 Probiergläser und 1 kleines Porzellanschälchen von etwa 3 *cm* Durchmesser und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne. Auf den Trockenrückstand im Probierglas I bringt man 1 Tropfen EisenIII-chloridlösung und vergleicht die Färbung der Reaktion mit den Angaben der Tabelle II.

Tabelle II.
Farbreaktionen einiger Aminochlorhydrate mit EisenIII-chlorid.

Amine:	Farbreaktionen:
o-Aminophenol	Rotbräunlich
m-Aminophenol	Schwache Reaktion, rotviolett
p-Aminophenol	Grellviolett
2, 4-Diaminophenol	Rot
1, 2, 5-Diaminoanisol (?)	„
Metol	Schwach violett
p-Phenylendiamin	Violett
m-Phenylendiamin	Hellbraun
p-Toluylendiamin	Violett
m-Toluylendiamin	Farblos
Naphthylendiamin	Schwach blaugrün
p-Aminodiphenylamin	Braunrot, sehr rasch in Blau übergehend, blaugrüner Niederschlag
p-Diaminodiphenylamin	Grellblau

Der Verdampfungsrückstand im zweiten Probierglas dient zu einer Reaktion mit Kieselwolframsäure, von der man 1 Tropfen einer konz. Lösung zum Chlorhydrat fallen läßt, und vergleicht die erhaltene Reaktion mit den Angaben von Tabelle III (S. 80).

Tabelle III.

o-Aminophenol	Kein Niederschlag
m-Aminophenol	„ „
p-Aminophenol	„ „
2, 4-Diaminophenol	Sofortige Bildung eines weißen Niederschlages
1, 2, 5-Diaminoanisol (?)	Weißgelblicher Niederschlag mikroskopisch-kleiner Krystalle, seesternartig beim Umkrystallisieren
Metol	Weißer, dann ölgelber Niederschlag, der nach einer gewissen Zeit fest wird
p-Phenylendiamin	Sofortige Bildung eines weißen Niederschlages
m-Phenylendiamin	„ „ „ „ „
p-Toluylendiamin	„ „ „ „ „
m-Toluylendiamin	„ „ „ „ „
Naphthylendiamin	Der Niederschlag ist durch bräunliche Oxydationsprodukte verschleiert
p-Aminodiphenylamin	Weißgrauer, wenig ausgeprägter Niederschlag
p-Diaminodiphenylamin	Weißer, graulich werdender Niederschlag

Die Reaktion nach C. Griebel[1]) führt man mit dem Trockenrückstand in der Porzellanschale aus, indem man einige Tropfen des Reagenses von Griebel (Vanillin 0,05 *g*, Alkohol 1 *ccm*, 25%ige Salzsäure 4 *ccm*) auftropft. Die Färbung der beobachteten Reaktion wird mit den Angaben in Tabelle IV verglichen.

Tabelle IV.

Amine:	Farbreaktionen:
o-Aminophenol	Blaßgelb, keine Farbänderung mit Wasser
m-Aminophenol	„ „ „ „ „
p-Aminophenol	„ „ „ „ „
2, 4-Diaminophenol	Gelb
1 2, 5-Diaminoanisol (?)	Gelb, keine Farbänderung mit Wasser
Metol	Sehr blaßgelb
p-Phenylendiamin	Gelb, rasch in ziegelrot übergehend, mit Wasser violett werdend
m-Phenylendiamin	Gelb, keine Farbänderung mit Wasser
p-Toluylendiamin	„ „ „ „ „
m-Toluylendiamin	„ „ „ „ „
Naphthylendiamin	„ „ „ „ „
p-Aminodiphenylamin	Gelb, dann rotbräunlich, mit Wasser rot werdend mit violetten Streifen
p-Diaminodiphenylamin	Keine reine Färbung, bräunlich bis rotbräunlich, zuletzt weinhefefarbig

Über die Identifizierung der einzelnen Basen durch Spezialreagenzien, Schmelzpunkte der Acetylderivate u. a. gibt die Originalarbeit ausführliche Auskunft. K. Fresenius.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 357 (1935); **110**, 157, 159 (1937); Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 61 (1935).